



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Análisis microestructural, estructura magnética fina y
propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados
(Fe_xNi_{1-x})₉₀Zr₇B₃ con $x = 1.0, 0.5, 0.75$ obtenidas por
mecano - síntesis**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

José Julián MEDINA MEDINA

ASESOR

Víctor Antonio PEÑA RODRÍGUEZ

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Medina, J. (2016). *Análisis microestructural, estructura magnética fina y propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados (FexNi1-x)90Zr7B3 con x = 1.0, 0.5, 0.75 obtenidas por mecano - síntesis*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

1369.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SOLIDO

A los catorce días del mes de noviembre del año dos mil dieciséis, siendo las once de la mañana, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Jaime Francisco Vento Flores como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Jaime Francisco Vento Flores	(Presidente)
Dr. Chachi Rojas Ayala	
Dr. Alcides Agustín López Milla	
Dr. Pablo Guillermo Gonzáles Ormeño	
Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, del bachiller José Julián Medina Medina con código N° 07137001.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

"Análisis Microestructural, Estructura Magnética Fina y Propiedades Magnéticas en Polvos Nanoestructurados $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_7\text{B}_3$ con $x=1.0, 0.5, 0.75$ obtenidas por Mecano-Síntesis"

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

may. promedio... (18) Dieciocho

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, al bachiller José Julián Medina Medina.

Siendo las .../15... con ...D... minutos, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los catorce días del mes de noviembre del año dos mil dieciséis.

XVI
137

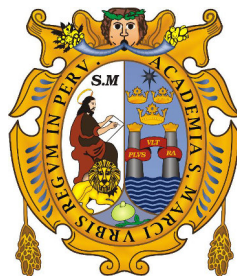
UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

Escuela de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado de Física



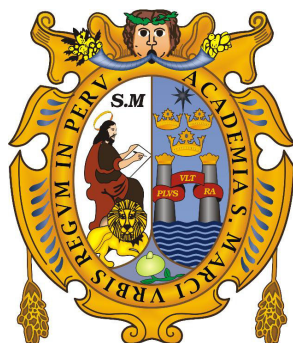
**Análisis microestructural, estructura magnética fina y
propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados
(Fe_xNi_{1-x})₉₀Zr₇B₃ con x=1.0, 0.5, 0.75 obtenidas por
mecano-síntesis**

Tesis para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del
Estado Sólido presentado por

José Julián Medina Medina

Lima - Perú

2016



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Facultad de Ciencias Físicas
Unidad de Postgrado de Física

Lic. José Julián Medina Medina

**Análisis microestructural, estructura magnética fina y
propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados
(Fe_xNi_{1-x})₉₀Zr₇B₃ con x=1.0, 0.5, 0.75 obtenidas por
mecano-síntesis**

Tesis de Maestría en Física

Lima, 2016

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

ESCUELA DE POSGRADO

Facultad de Ciencias Físicas

**Análisis microestructural, estructura magnética fina y
propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados
(Fe_xNi_{1-x})₉₀Zr₇B₃ con x=1.0, 0.5, 0.75 obtenidas por
mecano-síntesis**

José Julián Medina Medina

Tesis presentada a la Unidad de Posgrado de Física de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos en cumplimiento de los requisitos para la obtención del grado de Magister en Física.

Dr. Víctor Antonio Peña Rodriguez

Asesor

Lima - Perú

©2016 José Medina M.

Índice general

Índice	VI
Índice de figuras	X
Índice de tablas	XII
Resumen	XIII
Abstract	XV
1. Introducción	1
2. Conceptos básicos	5
2.1. Materiales nanoestructurados	5
2.1.1. Clasificación	7
2.1.2. Síntesis de materiales nanoestructurados	7
2.1.3. Propiedades de los materiales nanoestructurados	10
2.2. Revisión de la literatura	12
2.2.1. Por el método de enfriamiento rápido por rotación:	12
2.2.2. Por el método de mecano-síntesis:	15
3. Técnicas experimentales de análisis	19
3.1. Difracción de rayos X	19
3.1.1. Análisis de los difractogramas de rayos X	20
3.1.2. Arreglo Experimental	22
3.2. Espectroscopia Mössbauer	24
3.2.1. El Efecto Mössbauer	26
3.2.2. Interacciones Hiperfinas y parámetros Mössbauer	27
3.2.3. El Espectrometro Mössbauer	33
3.3. Estructura fina por absorción de rayos X	34
3.3.1. Estructura cerca del borde de absorción de rayos X (XANES)	35
3.3.2. Estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS)	36
3.3.3. Procedimiento experimental EXAFS	40

4. Procedimientos experimentales	43
4.1. Mecano-síntesis	43
4.2. Preparación de muestras	48
4.2.1. Síntesis de aleaciones precursoras	48
4.2.2. Síntesis de las aleaciones Fe-Ni-Zr-B	49
4.2.3. Síntesis de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	49
5. Discusión y Resultados	51
5.1. Muestras precursoras	51
5.1.1. Aleación de $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	51
5.1.2. Aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	58
5.2. Aleaciones nanoestructuradas	65
5.2.1. Sistema $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	65
5.2.2. Sistema $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	82
5.2.3. Sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	101
6. Conclusiones y perspectivas	117
A. Apéndice A: resultados del refinamiento Rietveld.	121
A.1. Aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	121
A.2. Aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	123
A.3. Aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	125
Agradecimientos	136

Índice de figuras

2.1. Modelo en dos dimensiones de un material nanocristalino.	6
2.2. Clasificación de los materiales nanoestructurados de acuerdo a su composición química y la dimensionalidad (forma) de los cristalitas (elementos estructurales) que forma los materiales nanoestructurados.	8
2.3. Síntesis de materiales nanoestructurados: (a) descendente (<i>top down</i>) y (b) de manera ascendente (<i>bottom up</i>).	8
2.4. Representación esquemática básico de un sistema por enfriamiento rápido y de una cámara de condesación de gas inerte.	9
2.5. Propiedades de los materiales nanocristalinos en comparación a su contraparte de sólido granular convencional.	10
2.6. Representación gráfica del campo coercitivo (H_c) en función del tamaño de grano (D) para varias aleaciones magnéticas blandas.	11
2.7. Gráfico de las curvas de análisis térmico diferencial de las aleaciones amorfas $Fe_{87}Zr_7B_6$ y $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$	13
2.8. Diagrama esquemático de las aleaciones nanoestructuradas Fe-M-B.	14
2.9. Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{87}Zr_7Si_4B_3$ tratada térmicamente a 773 K por una hora y representación esquemática en dos dimensiones de la localización de los átomos dentro de una aleación nanocristalina.	15
2.10. Espectros Mössbauer de la aleación $Fe_{84}Zr_9B_6Cu_1$ (serie A) para diferentes horas de molido.	16
2.11. Difractogramas de rayos X de las aleaciones $Fe_{71}Ni_{14}Zr_6B_9$ y $Fe_{60}Ni_{14}Zr_6B_{20}$. . .	17
3.1. Esquema del modelo de Bragg.	20
3.2. Difractómetro de polvo Bruker. En el lado izquierdo: esquema de la geometría Bragg-Bretano. En el lado derecho: difractómetro Bruker D8 Focus del Laboratorio de Difracción de Rayos X de FCF-UNMSM.	23
3.3. Representación del efecto de retroceso causado por la emisión y absorción de rayos γ por un núcleo aislado.	25
3.4. Esquema de los niveles de energía de los estados excitados y fundamental de las interacciones monopolar eléctrica y cuadrupolar eléctrica	29
3.5. El efecto de la desdoblamiento magnético sobre los niveles nucleares del α -Fe. . .	31
3.6. Esquema de los niveles de energía de la interacción monopolar, dipolar magnética, y interacciones combinadas magnética y cuadrupolar.	33

3.7.	Espectrometro Mössbauer de la FCF-UNMSM. En el lado derecho se observa el diagrama de bloques de un espectrometro Mössbauer.	34
3.8.	(a) El efecto fotoeléctrico. (b) Sección transversal de absorción μ/ρ para varios elementos en el rango energía de rayos X de 1 a 100 keV.	35
3.9.	Representación esquemática de la medida de absorción de rayos X.	36
3.10.	Esquema del proceso de absorción de rayos X.	38
3.11.	Representación esquemática del átomo absorbente, N_0 , rodeado de dos capas de átomos.	39
3.12.	La imagen muestra el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil. Foto del anillo de almacenamiento de electrones.	40
3.13.	Esquema de la línea XAFS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS).	41
3.14.	Esquema de bloques del análisis de los espectros EXAFS.	42
4.1.	La ilustración esquematiza la fragmentación repetitiva y proceso de fusión característicos de la MS.	44
4.2.	Los cinco niveles de la mecano-síntesis como es descrito por J.S. Benjamin y T.E. Volin.	45
4.3.	a) Molino tipo SPEX 8000. b) Herramientas de molido.	46
4.4.	(a) Molino tipo Planetario convencional <i>Fritsch Pulverisette 5</i> de cuatro estaciones de molido. (b) Molino Attritor estandar.	47
4.5.	La imagen de la izquierda presenta el brazo del sistema vibratorio SPEX 8000, y en la derecha se aprecia la caja de guantes.	48
5.1.	Difractogramas de rayos X de la aleación $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$: (a) sin moler (mezcla simple de polvos de Fe y Ni), (b) a 25 y (c) 30 h de mecano-síntesis.	52
5.2.	Resultado del refinamiento Rietveld del DRX de la muestra precursora $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$ a 30 horas de mecano-síntesis.	53
5.3.	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra precursora $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$ a 30 h de mecano-síntesis.	55
5.4.	Representación gráfica de la microestructura granular de la muestra precursora $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$	57
5.5.	DRX de la muestra precursora $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis.	58
5.6.	Estructuras con desorden químico de aleaciones Fe-Ni.	58
5.7.	Perfil del refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra precursora $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis.	59
5.8.	Espectros Mössbauer de la aleación precursora $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$ de 30 h de mecano-síntesis.	61
5.9.	Esquema gráfico de la microestructura granular de la muestra precursora $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$	63
5.10.	Difractogramas de rayos X de la muestra de referencia α -Fe y del sistema $Fe_{90}Zr_7B_3$ obtenido por mecano-síntesis para diferentes tiempos de molido.	65
5.11.	Resultado del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra $Fe_{90}Zr_7B_3$ molida por 1 h.	66

5.12. Resultado del refinamiento Rietveld de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h mecano-síntesis.	67
5.13. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	68
5.14. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	69
5.15. Evolución de los parámetros de red relacionados a las fases α -Fe (a) y ss-Fe(Zr) (b) obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas del sistema $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	70
5.16. Evolución de los espectros Mössbauer durante el proceso de mecano-síntesis de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M1) para diferentes tiempos de molido.	71
5.17. Distribución de campos hiperfinos (B_{hf}) relacionados a la solución sólida, ss-Fe(Zr), en la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de molido.	73
5.18. Datos experimentales EXAFS de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y el α -Fe en el borde K_{α} del Fe.	74
5.19. Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_{α} del Fe correspondiente a la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	76
5.20. Representación gráfica de la estructura microgranular de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis.	80
5.21. Difractogramas de rayos X de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en función del tiempo de mecano-síntesis.	82
5.22. Resultado del refinamiento Rietveld del DRX de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para 30 h de mecano-síntesis.	83
5.23. Evolución del tamaño de grano y microtensión interna de la fase α -Fe en función del tiempo de molido.	85
5.24. Evolución del tamaño de grano y microtensión interna de la fase α -(Fe,Ni) BCC en función del tiempo de molido.	85
5.25. Evolución de los parámetros de red las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	86
5.26. Espectros Mössbauer del sistema $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	87
5.27. Dependencia de las áreas de absorción y del B_{hf} con el tiempo de MS en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	88
5.28. Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis y el α -Fe (muestra sin molido) en el borde K del Fe.	90
5.29. Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_{α} del Fe correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	92
5.30. Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) y el Ni en el borde K_{α} del Ni.	94
5.31. Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_{α} del Ni correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	96
5.32. Representación gráfica de la microestructura granular de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	99
5.33. Difractogramas de rayos X del sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	101

5.34. Resultados del refinamiento Rietveld del DRX de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ a 30 h de mecano-síntesis.	102
5.35. Evolución del tamaño de grano ($\langle D \rangle$) y microtensión interna de la fase FeNi en función del tiempo de mecano-síntesis.	104
5.36. Espectros Mössbauer del sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	105
5.37. Distribución de campos hiperfinos (B_{hf}) relacionados a la fase γ -(Fe,Ni) FCC en la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. . . .	106
5.38. Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis y la muestra de referencia α -Fe en el borde K_α del Fe.	108
5.39. Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K del Fe correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis.	110
5.40. Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis (M3) y la muestra de referencia Ni en el borde K_α del Ni.	112
5.41. Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K del Ni correspondiente a la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis.	114
5.42. Representación gráfica de la microestructura de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis.	116

Índice de cuadros

3.1. Datos experimentales de las medidas por DRX para las muestras precursoras y las aleaciones nanoestructuradas.	23
4.1. Datos de los polvos elementales usados en la preparación de las tres aleaciones. .	49
4.2. Relación de muestras obtenidas por mecano-síntesis. La \times indica los tiempos de molienda en que las muestras fueron analizadas por DRX y EMT.	50
5.1. Resultados del refinamiento Rietveld de los DRX de la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ producidos por mecano-síntesis.	54
5.2. Parámetros Mössbauer resultado del ajuste de los espectros de absorción de la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ obtenida por mecano-síntesis.	56
5.3. Resultados del refinamiento en la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ molida por 30 h. Parámetros estructurales de la fases FeNi y γ -(Fe,Ni): tamaño de grano ($\langle D \rangle$), micro-deformación a nivel atómico (rms), las posiciones atómicas, ocupancia (O_{cp}), parámetros de red y el porcentaje de participación de cada fase (x_f).	60
5.4. Posiciones angulares, índices de Miller, intensidades relativas y distancia interplanar de los picos de DRX de la fase FeNi tetragonal (Referido a una fuente de radiación de K_{α} de Cu).	60
5.5. Parámetros hiperfinos Mössbauer de la fase FeNi reportadas por varios autores. .	62
5.6. Resultados del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M1) para 1 y 30 h de mecano-síntesis.	68
5.7. Parámetros Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M1) para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	72
5.8. Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_{α} del Fe de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada fase (x_f), desorden atómico (σ^2), porcentaje atómico (% at.), número de coordinación (N) y la distancia radial (R).	77
5.9. Resultado final del refinamiento Rietveld del DRX en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis	84
5.10. Parámetros Mössbauer de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	89
5.11. Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_{α} del Fe de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2).	93

5.12. Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde k_{α} del Ni de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2).	97
5.13. Resultados finales del refinamiento Rietveld de los DRX en la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) para diferentes tiempos de mecano-síntesis.	103
5.14. Parámetros Mössbauer resultados del ajuste de los espectros de absorción de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. .	107
5.15. Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_{α} del Fe de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis.	111
5.16. Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_{α} del Ni de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis.	115

Resumen

En las últimas décadas las investigaciones sobre la estructura y microestructura de materiales nanoestructurados se han incrementado significativamente debido a que estos materiales presentan interesantes propiedades para aplicaciones tecnológicas diversas, diferentes a los convencionales, incluso, a los de la misma composición química.

En la presente tesis, se estudia las características microestructurales y los efectos de la adición de Ni en tres aleaciones nanoestructuradas a base de Fe, tipo NANOPERM ($\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$). Estas aleaciones fueron preparadas por mecano-síntesis en dos etapas: en la primera etapa se preparan las aleaciones precursoras $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ y $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a partir de polvos elementales de Fe y Ni por 30 h de mecano-síntesis; en la segunda etapa, las aleaciones nanoestructuradas se obtienen a partir de la mezcla de las muestras precursoras con elementos de Zr y B por 30 h de mecano-síntesis. La evolución estructural de las aleaciones como una función del tiempo de molienda fue seguida por difracción de rayos X. El análisis microestructural alrededor de los sitios de Fe se realizó empleando espectroscopia Mössbauer de transmisión del ^{57}Fe . Asimismo, las muestras finales en los tres sistemas fueron analizados por estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS) en los bordes K_α de los átomos de Fe y Ni.

A partir del resultado combinado de difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer de transmisión y absorción de rayos X en las aleaciones $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ con $x = 1.0, 0.75, 0.50$ de 30 h de mecano-síntesis se determinó la formación de tres aleaciones nanocristalinas. La primera aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ muestra la formación de nanocristales $\alpha\text{-Fe}$ con tamaño de grano aproximadamente de 13(2) nm dispersos dentro de una solución sólida ss-Fe(Zr) BCC. Las fases $\alpha\text{-Fe}$ y ss-Fe(Zr) representan el 37(3) y 63(3) % del total de la muestra, respectivamente. La segunda aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en su etapa de muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ muestra las fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC, $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$. El ingreso de Zr y B en la muestra precursora modifica levemente los parámetros estructurales y hiperfinos de estas fases. El tamaño de grano de nanocristales $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC es de 10(4) y 12(5) nm, respectivamente. Estas fases nanométricas se encuentran dispersas dentro de la fase desordenada $s\text{-(Fe,Ni)}$, la misma que representa el 53 % de la aleación final. La tercera aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ obtenida a partir de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ muestra la formación de nanocristales de FeNi (~ 15 nm) incrustados en la región interfacial compuesta por la fase $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ FCC. No se observó cambios significativos en los parámetros hiperfinos de las fases presentes en la muestra precursora y en la

aleación nanocristalina. Además, las aleaciones finales muestran aglomerados de Fe_2B y Fe_3B inmersos en las interfases respectivas. Finalmente, los valores de los parámetros estructurales de las tres aleaciones nanocristalinas determinados por refinamiento Rietveld son equivalentes a los obtenidos por el análisis de estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS).

Abstract

In recent decades, research on structures and microstructures of nanostructured materials have increased significantly since these materials have interesting physical properties for several technological applications, different from the conventional materials.

In this thesis, we study microstructural characteristics and the effects of Ni addition into the Fe-based nanostructured alloys, type NANOPERM, $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ and $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. These alloys were prepared by mechanosynthesis in two stages: the first stage prepares precursor alloys from elemental Fe and Ni powders by 30 h milling; in the second stage nanostructured alloys was obtained by mixing the precursor alloys and Zr and B elemental powder by 30 h milling. The structural evolution of the alloys as a function of the milling time was followed by X-ray diffraction analysis. The microstructural around Fe sites was performed using Mössbauer spectroscopy. Additionally, the final samples in the three systems were analyzed by X-ray absorption spectroscopy (EXAFS).

From the combined results of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and absorption of X-ray spectroscopy in the $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ alloys with $x = 1.0, 0.75, 0.50$ by 30 h of milling was determined the formation of three nanocrystalline alloys. The first alloys $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ shows the formation of α -Fe nanocrystals with a grain size $\sim 13(2)$ nm dispersed within a solid solution ss-Fe(Zr) BCC. The α -Fe and ss-Fe(Zr) represents the 37(3) and 36(3) of the sample, respectively. The second alloy, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ in its precursor stage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ shows phases α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC, s-(Fe,Ni) and γ -(Fe,Ni)p phases. The additions of Zr and B in the precursor sample modify slightly the structural and hyperfine parameters of these phases. The grain size of α -Fe and α -(Fe,Ni) BCC nanocrystals is 10(4) and 12(5) nm, respectively. These nanometric phases are disperse within disordered s-(Fe,Ni) phase, that represents 53 % of the sample. The third alloy $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, obtained from the precursor $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ adding Zr and elemental powders, shows the formation of FeNi (~ 15 nm) nanocrystals embedded in the grain boundary of the γ -(Fe,Ni) FCC phase. None significant changes were observed in the hyperfine parameters of precursor phases presents in the nanocrystalline alloy. Furthermore, the final alloys shows agglomerates of Fe_2B and Fe_3B immersed in grain boundary of the phases. Finally, the values of structural parameters for the three nanocrystalline alloys determined by Rietveld refinement are similar to those obtained by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS).

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, las investigaciones acerca de nuevos materiales con una microestructura a escala nanométrica[1, 2, 3, 4, 5], tales como: nanopartículas, materiales mesoporosos, nanocristalinos, amorfos, cuasicristales y otros sistemas con fluctuaciones estructurales de corto alcance, se han incrementado debido a las interesantes propiedades, diferentes a los materiales convencionales, incluso a los de la misma composición química. En particular, el estudio de las propiedades microestructurales y estructura magnética de aleaciones nanocristalinas han atraído una atención especial en las últimas décadas, ya que estas aleaciones presentan nuevos arreglos atómicos y como consecuencia generan nuevas estructuras de estado sólido. Además, presentan propiedades que son significantivamente diferentes, y a veces, mejor a sus homólogos policristalinos de grano grueso[6].

Los sólidos nanocristalinos son policristales simples o multifase con tamaño de grano de algunos nanómetros, típicamente menores que 100 nm. Estos materiales presentan una componente con átomos localizados en la configuración de la red cristalina (con tamaño de grano de dimensiones nanométricas) y una componente denominada interface o contornos de grano de átomos que no pertenecen a una configuración de red cristalina. La estructura atómica de los contornos de grano es controversial y de continuas investigaciones[7, 8, 4]. Resultados experimentales evidencian una disposición desordenada[9] (con orden de corto alcance) y menor densidad atómica.

El análisis microestructural de los materiales nanoestructurados es importante para la ciencia de materiales. La necesidad para determinar el ordenamiento atómico de los materiales nanoestructurados, cuantitativamente y con alta precisión, es un problema latente actual[10]. Existen muchas técnicas experimentales que pueden proporcionar información en forma directa o indirecta sobre la disposición atómica en los sólidos, con alta calidad de información, y son mucho más potentes cuando son usadas en formas complementarias. Dentro de estas técnicas tenemos a la microscopía electrónica de transmisión (TEM¹), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM²), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS³) y espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT), entre algunas de las principales.

¹Del idioma inglés: *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

²*High resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM).

³*Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS).

Las propiedades físicas y químicas de los sólidos dependen directamente de la microestructura, la composición química, el arreglo de los átomos (la disposición atómica) y el tamaño de un sólidos en una, dos o tres dimensiones[6]. En otras palabras, al cambiar uno o varios parámetros, las propiedades de un sólido varían. En el caso de los materiales nanocristalinos, exhiben una amplia variedad de propiedades que son diferentes y, a menudo superiores a los sólidos granulares convencionales. En estos se incluyen el aumento de la dureza/resistencia, mayor difusividad, mejora la ductilidad/dureza, reduce la densidad, reduce el módulo de elasticidad, mayor resistividad eléctrica, aumento del calor específico, mayor coeficiente de expansión térmica, menor conductividad térmica, y propiedades magnéticas blandas superiores[11].

La síntesis de los materiales nanocristalinos pueden ser realizado por dos formas. El primero denominado técnicas de arriba hacia abajo (*top down*), en la cual, se disminuye el tamaño de grano hasta alcanzar dimensiones nanométricas (dentro de las que destaca la condensación de gas inerte y la mecano-síntesis). El segundo denominado técnicas de abajo hacia arriba (*bottom up*), en las cuales se inicia el proceso de síntesis a partir de átomos o moléculas individuales hasta formar una estructura nanométrica (enfriamiento rápido por rotación, pulverización catódica y electrodeposición, son algunos de este grupo).

La técnica de enfriamiento rápido por rotación (*melt spinning*) es ampliamente utilizada en la preparación de aleaciones nanocristalinas con propiedades magnéticas blandas. Específicamente destacan tres familias: la aleación Fe-Si-B-Nb-Cu patentada bajo el nombre comercial FINEMET®[12], la aleación basados en Fe-M-Zr (M=Zr,Nb, Hf,...), patentada bajo el nombre comercial NANOPERM®[13] y la aleación nanocristalina basada en (Fe,Co)-M-B-Cu (M=Nb,Hf o Zr) con el nombre HITPERM[14]. Estas aleaciones nanocristalinas han sido ampliamente estudiadas debido a que exhiben comportamientos magnéticos y estructurales en dos fases, además de sus buenas potencialidades para aplicaciones industriales debido a sus excelentes propiedades magnéticas blandas, combinando una alta magnetización de saturación con una alta permeabilidad magnética y un bajísimo campo coercitivo.

En la presente tesis se focaliza en el estudio estructural y microestructural de las aleaciones $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ preparada a partir de la aleación base Fe-Zr-B con variaciones de contenido de Fe y Ni (tipo NANOPERM). Este tipo de aleaciones fueron estudiados inicialmente por Suzuki y colaboradores[13] descubrieron que se obtienen excelentes propiedades magnéticas blandas cuando el tamaño de grano se reduce a una escala nanométrica y mediante la cristalización de aleaciones amorfas de Fe-Zr-B. En estudios posteriores a esta composición original se cambió el elemento refractario y se le adicionó Cu[15, 16]. Estas aleaciones, producidas a partir de una aleación amorfa, y después de un calentamiento controlado en el rango de 873 a 923 K, producen una estructura homogénea de granos ultrafinos de α -Fe con tamaño de grano en el rango ~ 10 nm incrustado en una matriz amorfa residual. Además, a temperaturas más altas se observó la formación de fases cristalinas de α -Fe, Fe_2Zr y Fe_3Zr . Resultados similares son obtenidos por Makino[17] y Greneche[18]. De otro lado, las aleaciones nanocristalinas tipo NANOPERM producidas por mecano-síntesis fueron sometidas a tratamientos térmico con la finalidad de disminuir la microtensión interna[19, 20, 21, 22].

La mecano-síntesis (MS) es una técnica para producir aleaciones metaestables, tales como aleaciones amorfas, nanocristalina, cuasicristalinas, soluciones sólidas extendidas y aleaciones de elementos inmiscibles. La mecano-síntesis produce materiales nanoestructurados por la desintegración estructural de los sólidos granulares como resultado de la severa deformación plástica que es inducida por acción mecánica. La mecano-síntesis es una técnica de reacción de estado sólido; es decir, es un método que propicia la reacción entre los constituyentes de la aleación a través de continua fracturación y soldaduras repetidas, de partículas de polvo elementales en un molino de alta energía o baja energía hasta alcanzar la aleación deseada. Dos técnicas de mecano-síntesis son ampliamente conocidas[11]: Aleación Mecánica (AM) donde los constituyentes iniciales son dos o más polvos elementales, y Molido Mecánico (MM) si el elemento inicial de molido es un elemento puro o un compuesto intermetálico. Es más, la mecano-síntesis induce la reacción química de elementos sólido-sólido o líquidos-sólidos; es debido a la conversión de la energía mecánica en energía química y es denominada síntesis mecanoquímica (*mechanochemistry*)[11, 23]. Las principales ventajas de la mecano-síntesis es que los elementos constituyentes no necesitan pasar por elevados puntos de fusión y se pueden producir muestras en grandes cantidades. La principal desventaja de esta técnica es la contaminación debido a las herramientas de molido y la atmósfera.

El objetivo principal del trabajo de tesis es conocer las propiedades estructurales, microestructurales y determinar la estructura magnética fina en las aleaciones nanoestructuradas Fe-Ni-Zr-B obtenidas por mecano síntesis. Además, analizar los efectos de la adición de Ni a través de un estudio comparativo de la microestructura y la estructura magnética fina haciendo uso en forma complementaria de DRX, EMT y EXAFS.

La presentación de este trabajo está dividido en seis capítulos. En el segundo capítulo se introduce los conceptos fundamentales de los materiales nanocristalinos, su clasificación, los métodos principales de síntesis, las propiedades y sus aplicaciones. Asimismo, se realiza una recopilación de los principales trabajos realizados relacionados a la familia tipo Nanoperm, resaltando las propiedades microestructurales. El tercer capítulo se exponen los fundamentos de las técnicas de DRX, EMT y EXAFS. En el cuarto capítulo se describe las características de la mecano-síntesis y los procedimientos experimentales en la preparación de las muestras. El capítulo cinco se realiza la discusión de los resultados obtenidos para las muestras precursoras y las aleaciones nanoestructuradas Fe-Ni-Zr-B. Finalmente, en el capítulo seis se presentan las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

Capítulo 2

Conceptos básicos

En este capítulo se exponen los conceptos básicos acerca de los materiales nanoestructurados, el orden estructural atómico y las características de los componentes microestructurales, la clasificación de acuerdo a su composición química y dimensionalidad, principales métodos de sintetizar materiales nanocristalinos, las propiedades físicas y haciendo énfasis a las propiedades magnéticas. Además, se realiza un resumen de los principales trabajos de aleaciones nanocristalinas tipo NANOPERM obtenidos por técnicas de enfriamiento rápido por rotación (*melt spinning*) y mecano-síntesis reportados en la literatura.

2.1. Materiales nanoestructurados

Los materiales sólidos convencionales tienen un tamaño de grano que va desde los micrometros a cientos de milímetros y pueden contener varios millones de átomos cada uno, mientras que otros materiales sólidos que presentan tamaños de granos nanométricos pueden tener hasta un número menor a 1000 átomos cada grano. Esta característica es observada y reportada por H. Gleiter[6], un nuevo tipo de la estructura de los materiales sólidos denominados materiales nanocristalinos. Estos materiales son policristales que están compuestos por cristalitos de tamaño individual en el orden de varios (típicamente de 1-10) nanometros (observar la Fig. 2.1). Los materiales con características microestructurales de dimensiones nanométricas se denominan en la literatura como materiales nanocristalinos, nanocristales, materiales nanoestructurados, materiales de fase nano, sólidos cristalinos de tamaño nanométrico, o sólidos con características microestructurales de tamaño nanométrico[24]. Estructuralmente, estos materiales consisten de dos componentes. La primera componente tiene una estructura cristalina (ordenamiento de largo alcance), formado por átomos localizados en la red de los cristalitos con tamaño nanométrico (al menos en una dirección) y los cuales se pueden diferenciar de su estructura atómica, su orientación cristalográfica y composición química. La segunda componente es denominada zona interfacial y comprende a todos los átomos situados en los contornos de grano¹ de los cristalitos. La estructura de esta componente es extensamente discutida en la literatura[4, 8, 25, 26], donde los contornos de grano pueden presentar estructuras sin orden de corto y largo alcance (*gas-like-solid*)[27], estructuras

¹En la lengua inglesa: *grain boundaries*.

de contornos de grano normales a los materiales granulados[9], o estructuras de contornos de grano formados por regiones ordenadas y desordenadas[28]. La densidad atómica promedio en esta componente es menor en relación a la densidad en los cristalitos, y a su vez, presentan una amplia variedad de configuraciones de vecinos mas cercanos dando como resultado una amplia distribución de distancias interatómicas. Esta distribución de distancia interatómicas oscila entre átomos estrechamente empaquetados (comparable a la densidad de empaquetamiento en red) a ampliamente espaciados.

Estos materiales son importantes por las siguientes razones[29]:

- Los materiales nanocristalinos presentan una estructura atómica diferentes a los estados cristalinos (con orden de largo alcance) y vítreos (con orden de corto alcance). Los materiales nanocristalinos representan un nuevo tipo de estructura de estado sólido.
- Los materiales nanocristalinos presentan en la mayoría de casos propiedades diferentes a la de los correspondientes amorfos y cristalinos. Esta propiedades pueden ser controladas a través de la composición química[25, 30, 31].
- Los materiales nanocristalinos pueden permitir la aleación de los componentes no miscibles, tales como los metales y cerámicos. Resultados de está aleación se ha observado que presentan nuevas propiedades.

En la figura 2.1 se observa los diferentes direcciones cristalograficas de los cristalitos en circulos oscuros y entre estos se encuentras los átomos que componen las interfaces o contornos de grano (circulos claros).

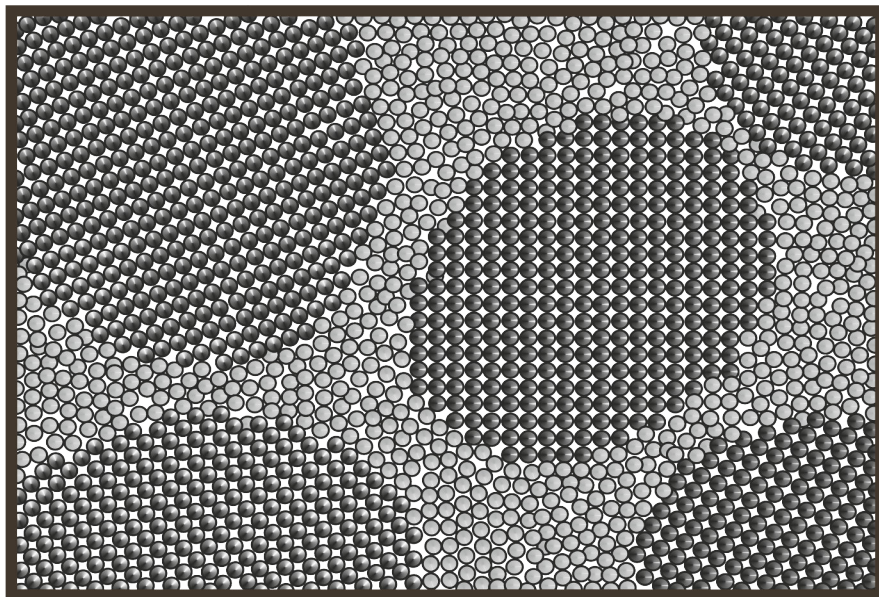


Figura 2.1: Modelo en dos dimensiones de un material nanocristalino. En la regiones oscuras se observa los cristalitos de diferentes direcciones cristalograficas. Los circulos claros representan los contornos de grano o interfaces.

2.1.1. Clasificación

Los materiales nanoestructurados formados por cristalitos de tamaño nanométrico y su interface se pueden clasificar según H. Gleiter[26] de acuerdo a su composición química y la forma de sus componentes microestructurales (regiones de contorno y cristalitos).

De acuerdo a la forma de los cristalitos, se puede observar tres categorías de materiales nanoestructurados: (1) cristalitos en forma de una estructura de laminas (dos dimensiones), (2) cristalitos en forma de varillas (unidimensionales o de una dimensión), donde el diámetro de la varilla es del orden de algunos nanómetros, y (3) materiales nanoestructurados compuestos de cristalitos aproximadamente de forma esférica (donde las tres dimensiones son de tamaño nanométrico).

Dependiendo de la composición química de los cristalitos, las tres categorías se pueden agrupar en cuatro familias. En el caso más simple (primera familia, observar la Fig. 2.2), todos los cristalitos (los átomos representados por círculos oscuros) y la región interfacial (representados por círculos claros) tiene la misma composición química. La estructura de todos los cristalitos son idénticos y la diferencia entre ellos es la orientación cristalográfica. La segunda familia consiste de cristalitos con diferente composición química (en la Fig. 2.2 se indica con diferente espesor de líneas). La tercera familia está dada por la variación de la composición entre los cristalitos y las regiones interfaciales. La cuarta familia está formada por cristalitos (cristalitos en forma de laminas, varillas y esferas) de tamaño nanométrico dispersos en una matriz de diferente composición química.

2.1.2. Síntesis de materiales nanoestructurados

Los materiales nanocristalinos, que son también conocidos como materiales de grano ultrafino, materiales de nanofase o materiales cristalinos de tamaño nanométrico, pueden ser producidos por varios métodos. La síntesis de materiales nanoestructurados está dividida en dos grupos: el primero denominado de arriba hacia abajo (*top-down*); en el cual a partir de elementos pre-existentes o prefabricados (tamaño de grano grueso o convencional) se disminuye el tamaño de grano hasta alcanzar un sólido de una micro estructura de escala nanométrica. Dentro de este grupo se encuentran la condensación de gas inerte y la mecano-síntesis[11]. El segundo denominado de abajo hacia arriba (*bottom-up*); en el cual la síntesis se inicia a partir de átomos o moléculas individuales. Las principales técnicas de este segundo grupo son la condensación de vapor por métodos físicos o químicos, enfriamiento rápido por rotación (*melt spinning*), pulverización catódica y la electrodeposición.

A continuación se describen algunos métodos de producir materiales nanoestructurados².

²Para mayores detalles de las diferentes técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados se puede consultar a H. Gleiter[25], C. Suryanarayana[30] y C. Koch[31].

		Familias de Materiales Nanoestructurados			
Categorías de Materiales Nanoestructurados	Comp. quim. de los cristalitas	La misma	Diferente para diferentes cristalitas	Composición diferente de los cristalitas y interfaces	Cristalitas dispersos en la matriz de diferente composición
	Forma de los cristalitas				
Laminas					
Varillas					
Cristalitas equiaxiales					

Figura 2.2: Clasificación de los materiales nanoestructurados de acuerdo a su composición química y la dimensionalidad (forma) de los cristalitas (elementos estructurales) que forma los materiales nanoestructurados. Imagen tomada de H. Gleiter[26].

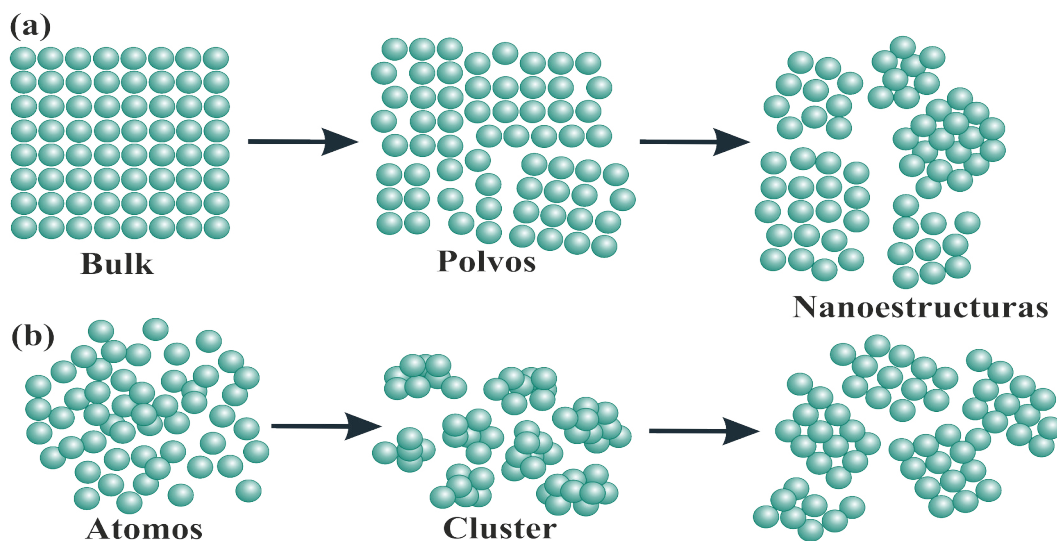


Figura 2.3: Síntesis de materiales nanoestructurados: (a) descendente (*top down*) y (b) de manera ascendente (*bottom up*).

Enfriamiento rápido por rotación (*melt spinning*)

La técnica de enfriamiento rápido por rotación (observar la Fig. 2.4) usualmente consiste en una rueda metálica o tambor que es enfriada internamente, por lo general con nitrógeno o helio líquido, la cual gira a alta velocidad (velocidad líneal de la rueda 5-15 m/s[32]). Un delgado chorro de líquido es entonces lanzado a alta presión sobre la superficie externa de la rueda para su enfriamiento, causando una solidificación extremadamente rápida. Esta técnica se utiliza para producir materiales que requieren velocidades de enfriamiento extremadamente altas, tales como las aleaciones amorfas (vítreas). Las velocidades de enfriamiento que se puede alcanzar por esta técnica están entre 10^4 y 10^7 K por segundo (K/s)[33, 30, 31].

La cristalización controlada de estas aleaciones amorfas (mediante el aumento de la tasa de nucleación y disminuyendo la tasa de crecimiento) producen fases nanoestructuradas. Los materiales magnéticos nanoestructurados más conocido se han obtenido haciendo uso este método (El primer material nanoestructurado investigado con propiedades magnéticas es denominado FINEMET[12]).

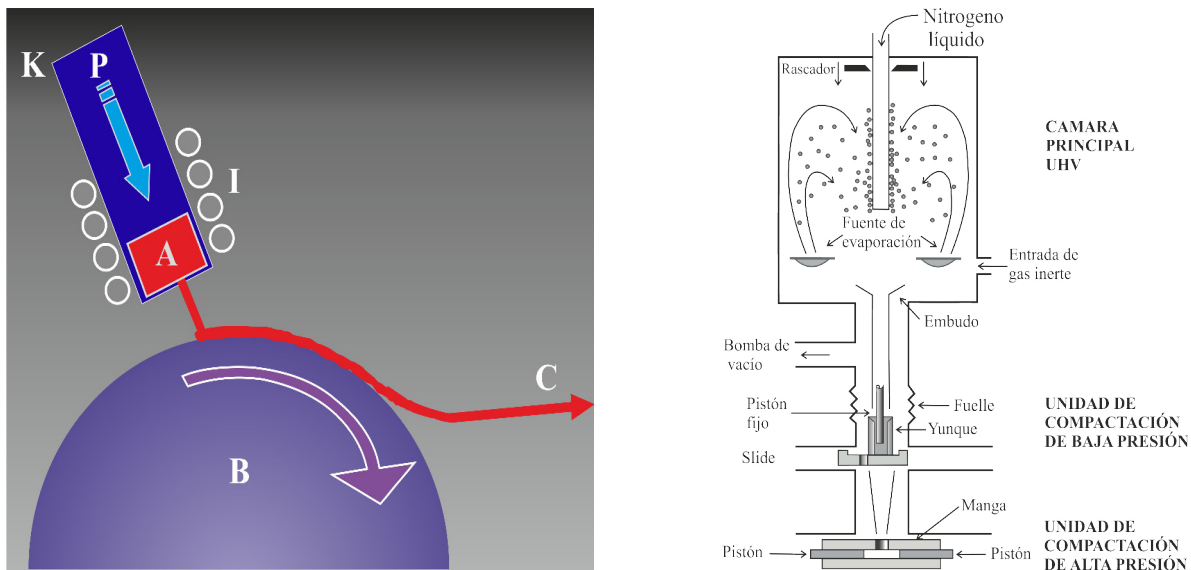


Figura 2.4: En el lado izquierdo se representa el esquema básico de un sistema por enfriamiento rápido. El metal (A) se funde en un crisol de Foucault (K) por medio de unas bobinas de inducción (I) y luego es empujado por gas a presión (P) a través de un pequeño orificio sobre el tambor giratorio (B), enfriándose a altísima velocidad para formar la cinta de material amorfo (C). En el lado derecho se representa el esquema de una cámara de condensación de gas inerte para la síntesis de materiales nanocristalinos.

Condensación de gas inerte

Este método consiste en la evaporación de un metal (por calentamiento resistivo, calefacción de radio frecuencia, pulverización catódica (*sputtering*)) dentro de una cámara de ultra alto vacío de

alrededor de 10^7 torr y luego relleno con un gas inerte a baja presión, típicamente de unos pocos cientos de Pa de He. Los átomos o moléculas del material evaporado colisionan con los átomos del gas inerte, aquellos pierden energía cinética dentro de la cámara, y condensan en forma de pequeños polvos ultrafinos que se acumula en una trampa fría. Los polvos finos condensados son trasladados a un dispositivo seleccionado, y desde donde son retirados hacia otro sistema de alto vacío para ser compactados a alta presión. El tamaño de los polvos cristalinos son típicamente de algunos nanómetros y con un rango estrecho de distribución. El tamaño de los cristalitos depende de la presión del gas inerte, la velocidad de evaporación, y la composición del gas.

2.1.3. Propiedades de los materiales nanoestructurados

Debido a los tamaño de grano muy fino, los materiales nanocristalinos presentan una variedad de propiedades diferentes y a veces considerablemente mejores en comparación con los materiales policristalinos convencionales. Esto incluye el aumento de la resistencia/dureza, mayor difusividad, menor densidad, mayor resistividad eléctrica, aumento del calor específico, mayor coeficiente de expansión térmico, menor conductividad térmica, y propiedades magnéticas blandas superiores[30].

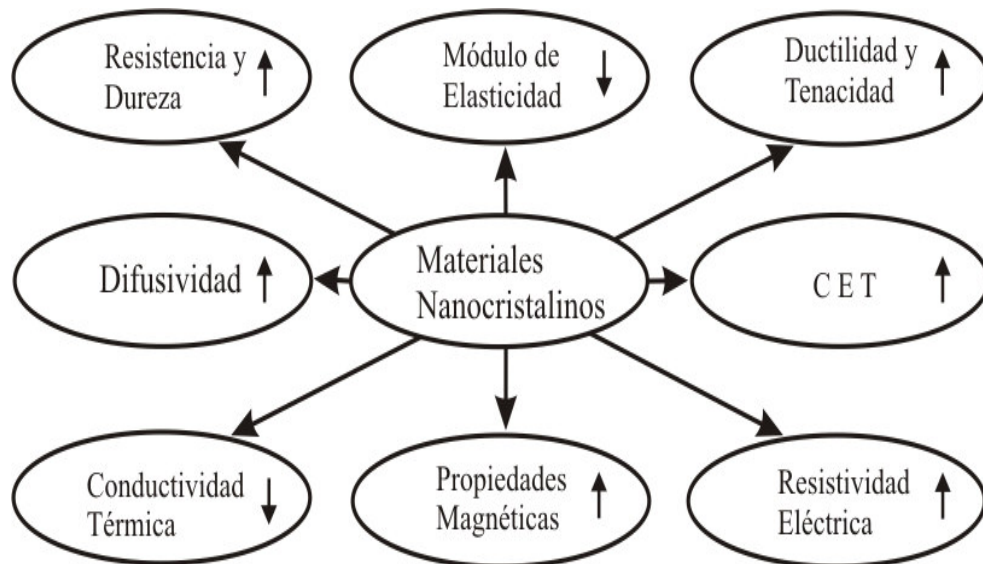


Figura 2.5: Propiedades de los materiales nanocristalinos en comparación a su contraparte de sólido granular convencional. Una flecha hacia arriba indica una mejor propiedad, mientras una hacia abajo indica un decrecimiento. CET: coeficiente de expansión térmico.

En la Fig. 2.5 se observa un resumen de las propiedades de los materiales nanocristalinos en comparación a su contraparte de sólidos granulares. La microestructura, las dimensiones y la distribución de los granos, la morfología del contorno de granos (*grain boundary*), la disposición atómica y el contorno de las interfaces formadas determina la formación de materiales con las

propiedades mencionadas.

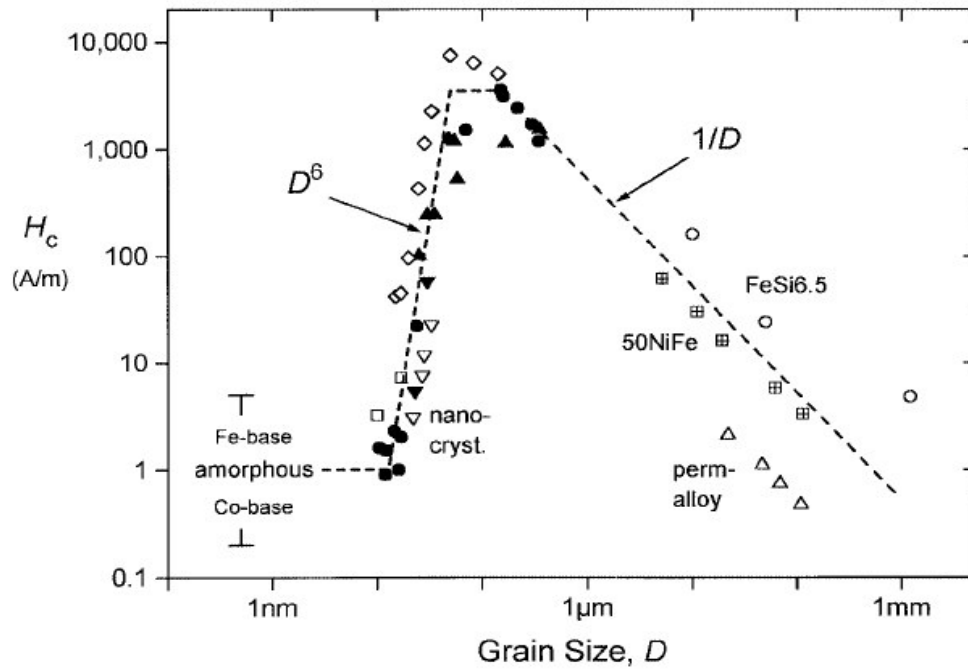


Figura 2.6: Representación gráfica del campo coercitivo (H_c) en función del tamaño de grano (D) para varias aleaciones magnéticas blandas. (\blacktriangle)Fe-Nb-Si-B[34], (\bullet)Fe-Cu-Nb-Si-B[35], (∇)Fe-Cu-V-Si-B[36], (\square)Fe-Zr-B[13], (\diamond)Fe-Co-Zr[37], (\boxplus, \triangle) aleaciones Fe-Ni[38] y (\circ)Fe-Si[39]. Imagen tomada de G. Herzer[34].

Las aleaciones nanocristalinas magnéticas blandas presentan un alta permeabilidad magnética y campos coercitivos pequeños[34]. En la Fig. 2.6 se presenta la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano las aleaciones nanocristalinas con base de Fe conjuntamente con datos de materiales amorfos y policristalinos convencionales con propiedades magnéticas blandas. La dependencia $1/D$ del tamaño de grano de sólidos granulares ($D > 100 \mu\text{m}$) refleja la regla clásica en que las buenas propiedades magnéticas blandas requieren granos muy grandes. Mientras que campos coercitivos mucho menores son hallados en aleaciones nanocristalinas FeCuNbSiB con tamaño de grano $D < 15 \text{ nm}$ y aleaciones amorfas. El comportamiento de la permeabilidad magnética actúa inversamente proporcional al campo coercitivo. Dentro de las principales aleaciones estudiadas con propiedades magnéticas blandas se encuentran los sistemas $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (FINEMET)[12], $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ (NANOPERM)[13] y $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ [14].

2.2. Revisión de la literatura

Desde el primer reporte de H. Gleiter[6] en el año 1981³, diversos métodos de producción de materiales nanocristalinos se han desarrollado con el objetivo de observar nuevas propiedades físicas y químicas. En la actualidad, varios grupos de investigación[2, 8, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49] se encuentran trabajando en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados basados en Fe. En este camino, se han reportado aleaciones nanocristalinas obtenidas por cristalización de aleaciones amorfas precursoras producidas por enfriamiento rápido por rotación con excelentes propiedades magnéticas blandas. Estas propiedades son explicadas en base al modelo de anisotropía aleatoria[35], el cual dependen mucho del tamaño de grano y la estructura de los contornos de grano o interface. Las tres principales familias de aleaciones nanocristalinas más investigadas están compuestas por: Fe-Si-B-Nb-Cu[12] conocida a nivel comercial con el nombre comercial FINEMET, Fe-Zr-B[13] denominada también NANOPERM, y (Fe,Co)-M-B[14] llamada HITPERM; las mismas que se encuentran formadas por nanoestructuras homogéneas de fases Fe(Si) BCC, α -Fe y FeCo BCC incrustadas en matrices amorfas residuales, respectivamente.

En el presente trabajo se realiza el análisis de aleaciones nanoestructuradas Fe-Ni-Zr-B tipo NANOPERM. En ese sentido, se presenta los principales trabajos más importantes realizados sobre la familia de aleaciones NANOPERM por el método convencional de enfriamiento rápido por rotación y los obtenidos por mecano-síntesis.

2.2.1. Por el método de enfriamiento rápido por rotación:

- Suzuki y colaboradores[13] en el año 1990 realizaron el primer reporte sobre aleaciones nanocristalinas tipo NANOPERM. Los resultados fueron obtenidos a partir del calentamiento controlado en el rango de 873 a 923 K de cintas amorfas ternarias Fe-M-B previamente preparadas por enfriamiento rápido de rotación, en donde M es un elemento refractario (M=Zr,Hf). Los materiales fueron analizado por DRX y microscopía electrónica de transmisión. Ellos determinan que la aleación consistía en nanocristales de una fase BCC inmersa en una fase amorfa residual, con tamaño de grano del cristalito del orden de 15 a 20 nm en el rango de 5 a 7 % at. Zr y de 1 a 8 % at. B. El parámetro de red de la fase BCC es de 2.870 Å, mayor que del α -Fe. Además, se observaron que aumentando 2 a 6 % la concentración de Boro en aleaciones Fe-Zr-B aumenta la posibilidad de la formación de la fase amorfa y decrece la homogeneidad estructural en la fase BCC y decrece la permeabilidad magnética. Las aleaciones amorfas Fe-Zr-B calentadas por encima de los 973 K cristalizan en las fases α -Fe y Fe₃Zr; mientras, la permeabilidad magnética decrece. En otro trabajo sobre aleaciones cuaternarias Fe-M-B-Cu reportado por Suzuki y colaboradores [15, 16] se observa que, adicionando aproximadamente el 1 a 3 % at. de Cu a las aleaciones Fe-Zr-B para una concentración del 5 a 7 % at. de Zr y 2 a 6 % at. de B, los

³En la conferencia - *Second Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science* - realizada en 1981 en Roskilde, Alemania; se inicia la atención sobre el interés y la posibilidad de producir materiales nanoestructurados.

resultados son la formación de la fase BCC con tamaño de grano cristalino de 10 nm y un aumento de la homogeneidad microestructural en las muestras, causando un aumento en la permeabilidad magnética en relación a la aleación Fe-M-B.

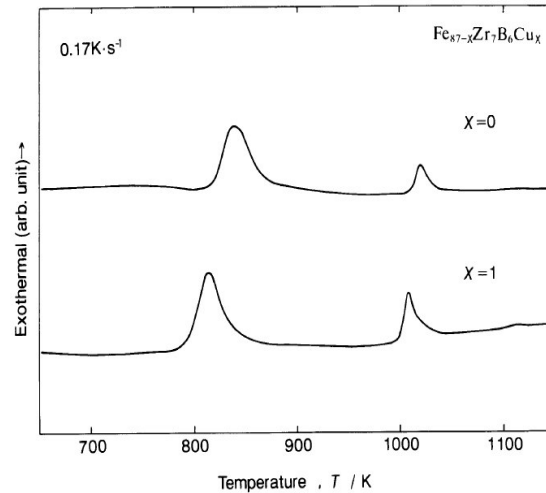


Figura 2.7: Gráfico de las curvas de análisis térmico diferencial de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ y $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$. Imagen tomada de K. Suzuki[15].

De otro lado, los análisis térmicos diferenciales (DTA⁴) verifican que estas aleaciones tipo NANOPERM durante el calentamiento presentan dos picos exotérmicos que corresponden a dos estados diferentes como se puede observar en la Fig. 2.7 para las aleaciones $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ y $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$. El primero está relacionado al cambio de la fase amorfa hacia la fase BCC y el segundo al cambio de fase BCC hacia la formación de fases cristalinas $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2Zr y Fe_3Zr . Asimismo, se observaron que el ingreso de Cu en la aleación cambia la posición de los picos exotérmicos a lados de menores temperaturas, indicando que la adición de Cu resulta en la extensión del campo en la fase BCC.

- Makino y colaboradores[17] en el año 1997 fueron los primeros en realizar una descripción esquemática de algunos detalles de la microestructura en las aleaciones Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb), preparadas por enfriamiento rápido por rotación. De acuerdo a sus resultados experimentales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM⁵), espectroscopia de energía dispersiva (EDS⁶) y espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS⁷), las microestructuras de las aleaciones están compuestas en su mayor parte de cristales $\alpha\text{-Fe}$ de dimensiones nanométricas incrustado en una matriz amorfa residual, conforme se observa esquematizado en la Fig. 2.8. Las partes oscuras relacionadas a nano-

⁴DTA: *Differential Thermal Analysis*

⁵TEM: *Transmission Electron Microscopy*.

⁶EDS: *Energy Dispersive Spectroscopy*.

⁷EELS: *Electron Energy-Loss Spectroscopy*.

granos de α -Fe contiene pequeñas cantidades de M y B, produciendo una baja magnetostricción⁸ en la aleación nanocristalina. De otro lado, la fase amorfa tiene alta temperatura de Curie resultado del mayor contenido de elementos M y B en la fase, contribuyendo al fuerte acoplamiento de intercambio magnético entre los granos de α -Fe. Además, se observó que la adición de pequeñas cantidades de Cu y Pd produce una reducción del tamaño de grano α -Fe durante el proceso de cristalización. Más aún, los valores del campo coercitivo y la permeabilidad magnética son mejorados, pero los valores de la magnetización de saturación decrecen con el aumento de la concentración de Cu.

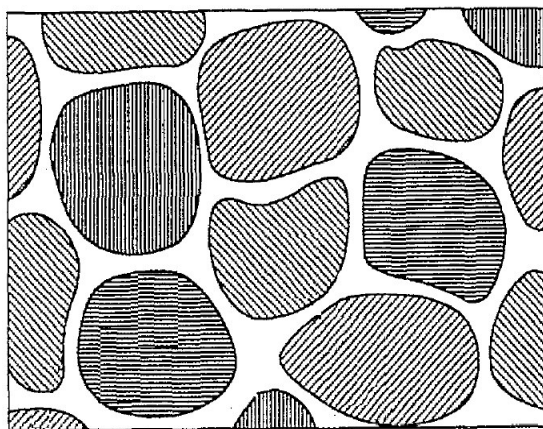


Figura 2.8: Diagrama esquemático de las aleaciones nanoestructuradas Fe-M-B. Las regiones oscuras son atribuidas a los nanocristales de α -Fe y la regiones sin color a la fase amorfa residual. Imagen tomada de Makino[17].

- En la publicación del año 2000, Greneche y Slawska-Waniewska[18] discuten el concepto de las zona interfaciales en aleaciones nanocristalinas (Finemet, Nanoperm, Hytperm) producidas por enfriamiento rápido por rotación (*melt-spinning*). Ellos proponen que los espectros Mössbauer obtenidos de aleaciones nanocristalinas deben ser ajustados con tres diferentes componentes: una atribuída a la fase cristalina α -Fe, la segunda la fase amorfa remanente y una tercera que corresponde a la región de frontera entre las dos fases anteriores. En la Fig. 2.9, muestra el espectro Mössbauer obtenido a temperatura de ambiente de la aleación nanocristalina $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{Si}_4\text{B}_3$ (con tratamiento térmico a 500 °C durante 1 h)[50]; el cual fue ajustado con tres componentes: α -Fe, la fase amorfa residual y otra a una distribución de campos magnéticos hiperfinos.

El modelo propuesto por Greneche y Slawska-Waniewska es representado en la Fig. 2.9 en donde es posible distinguir diferentes entornos locales de átomos de Fe. Los átomos de Fe c se encuentran localizados en el núcleo de los granos cristalinos y son responsables por

⁸Magnetostricción: propiedad de los materiales magnéticos que hace que estos cambien de forma al encontrarse en presencia de un campo magnético.

la presencia de un sexteto magnético, con $B_{hf} \sim 33$ T. Los átomos de Fe *am* están localizados en la matriz amorfa, se encuentran asociados a una distribución de campos magnéticos no equivalentes y con valores de campo magnético menores que 28 T. Los átomos Fe *int c* pueden ser descritos como granos cristalinos, posiblemente magnéticamente influenciados por una capa rica en Zr (dentro de la matriz amorfa) y los átomos Fe *in a* están localizados en la fase amorfa y no están en contacto con los granos cristalinos.

De este modo, la región de frontera (contorno de grano) es caracterizada por: (i) una estructura atómica topológicamente desordenada, (ii) comportamiento magnético vidrio espín y (iii) composición química diferente de las fases nanocristalina y amorfa.

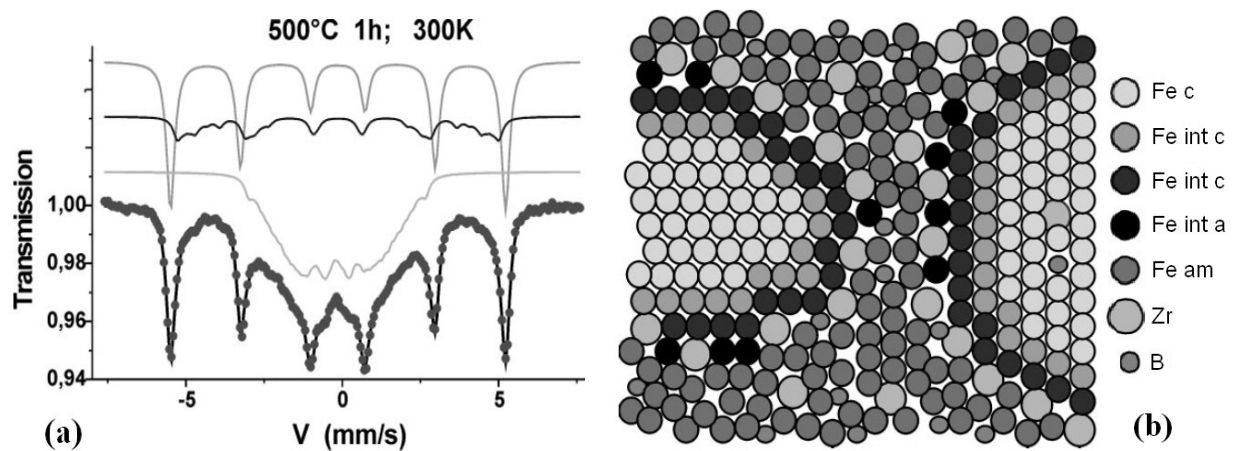


Figura 2.9: (a) Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{87}Zr_7Si_4B_3$ tratada térmicamente a 773 K por una hora (lado izquierdo). (b) Representación esquemática en dos dimensiones de la localización de los átomos dentro de una aleación nanocristalina (lado derecho). Imagen tomada de Greneche[18].

2.2.2. Por el método de mecano-síntesis:

- El comportamiento de la cristalización de aleaciones amorfas $Fe_{80}Zr_8B_{11}Cu_1$ obtenidas por mecano-síntesis son publicadas por J. Zhang[19] en el año 1996. La aleación amorfa $Fe_{80}Zr_8B_{11}Cu_1$ fue preparada por 72 h de molido y posteriormente sometida a tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 673 a 1173 K. El comportamiento de la cristalización de esta muestra a diferentes temperaturas fue investigada por DRX, microscopía electrónica de transmisión y EMT. A través de EMT, Zhang observó la formación de una pequeña fracción de fase α -Fe en la muestra recién molida y para la muestra calentada en el rango de temperaturas de 673 a 1173 K reportó la presencia de la fase BCC con tamaño de grano ~ 15 nm inmersa en la base amorfa. Los resultados para calentamientos de temperatura mayores a 1173 K revelan la formación de la fase α -Fe(Zr,B) y ZrB_2 . Además, la EMT determinó la presencia de dos entornos locales de átomos de Fe en la fase amorfa que se encuentra dentro del rango de temperaturas de calentamiento.

- Pereira y colaboradores[20] en el año 2007 reportaron dos aleaciones nanoestructuradas FeZrCuB fueron preparadas por mecano-síntesis siguiendo dos diferentes rutas. La primera aleación $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ (serie A) es preparada a partir de polvos elementales Fe, Zr, B y Cu; los cuales fueron molidos por 300 h. La segunda es producida a partir de la aleación precursora $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ sintetizada por mecano-síntesis y con la adición de los otros elementos hasta alcanzar la composición de $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ (serie B) en diferentes tiempos (la aleación fue molida por 355 h).

Los resultados obtenidos para la serie A por DRX y EMT mostraron la formación de una fase BCC-Fe(Zr) con tamaño de grano ~ 7 nm dispersados en una fase amorfa. Los resultados del análisis por EMT determinan un sitio magnético asociado al BCC-Fe(Zr) y una distribución de campos magnético relacionado a diferentes entornos locales de Fe en la fase amorfa. Las curvas de la distribución de campos hiperfinos, $P(B_{\text{hf}})$, observados en la Fig. 2.10 se encuentran distribuidas en dos diferentes regiones: (1) para $B_{\text{hf}} \leq 25$ T, la cual es atribuida a la fase amorfa FeZrBCu y la región comprendida entre $25 \text{ T} \leq B_{\text{hf}} \leq 35$ T es asociada a la zona interfacial, o la zona entre la fase amorfa y la fase BCC-Fe(Zr). Además, la aleación fue analizada por DSC observándose dos picos exotérmicos en el 485 y 736 K. Para el pico de 736 K es asociado al proceso de cristalización de la fase amorfa.

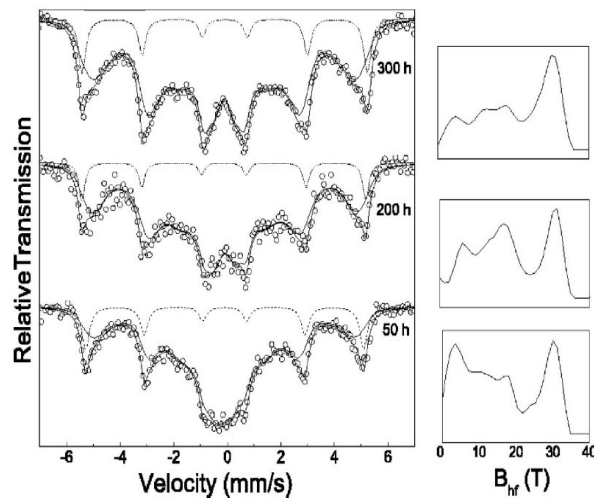


Figura 2.10: Espectros Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ (serie A) para diferentes horas de molido. A la derecha de cada espectro se observa las curvas $P(B_{\text{hf}})$ de la distribución magnética de campos hiperfinos (línea sólida). Imagen tomada de Pereira[20].

- En el año 2009 Z. Hua y colaboradores[51] publicaron el trabajo propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones $\text{Fe}_{88-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$ ($x = 5, 10, 20$) preparadas por mecano-síntesis, las tres aleaciones fueron molidas 60 h. Los resultados obtenidos por DRX y EMT en las aleaciones para $x=5$ y $x=10$ determinaron la presencia de la fase α -Fe, una solución sólida Fe(Zr), las fases amorfas Fe_2B y Fe_3B y una pequeña fracción (alrededor del 3 %) de fase amorfa denominada a-FeZr. De otro lado, la aleación $\text{Fe}_{68}\text{Zr}_{20}\text{B}_{12}$ (para $x=20$) presenta un

típico espectro Mössbauer de una sola línea de absorción atribuido a una fase paramagnética. Asimismo, la magnetización de saturación de la aleación $\text{Fe}_{88-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$ decrece con el incremento del contenido de Zr, indicando que esta relacionado a la competencia entre la interacción de intercambio ferromagnético y antiferromagnética.

- Un estudio sobre la evolución estructural y las propiedades magnéticas de la aleación $\text{Fe}_{52}\text{Ni}_{26}\text{B}_{18}\text{Zr}_4$ obtenida por aleación mecánica es reportado por Saravanan y colaboradores[21] el año 2009. En este trabajo el proceso de molido de la muestra se realizó hasta 25 h. Las muestras fueron analizadas usando DRX, microscopio electrónico de transmisión y magnetómetro de muestra vibrante. En todos los tiempo de molido se observa la coexistencia de una fase amorfa y α -Fe. El tamaño de grano del α -Fe decrece conforme el tiempo de molido se incrementa y a 25 h su dimensión es de 6 nm. Al mismo tiempo, los valores del campo coercitivo decrece.
- El año 2007 Suñol[22] reportó la síntesis y caracterización de dos aleaciones nanocristalinas: $\text{Fe}_{71}\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6\text{B}_9$ (A) y $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ (B). Las dos muestras fueron producidas a partir de polvos elementales de alta pureza y molidas hasta 80 h en un molino planetario. Las aleaciones fueron analizadas por DSC⁹, SEM¹⁰, EDX¹¹, EMT y DRX.

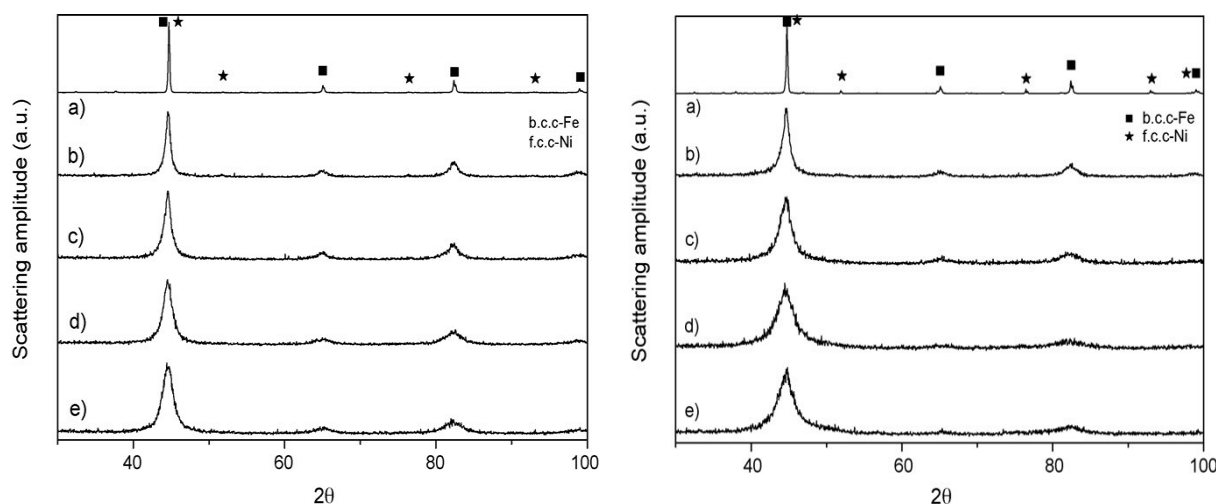


Figura 2.11: Difractogramas de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{71}\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6\text{B}_9$ y $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{14}\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ molido durante: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 40 h y (e) 80 h. Imagen tomada de Suñol[22].

En la Fig. 2.11 se muestra los DRX del proceso de formación de las dos muestras: A y B. En las muestras A y B se observó la formación de fases nanocristalina con tamaño de grano de 6 y 10 nm, respectivamente. La micro tensión interna se incrementa conforme el

⁹Differential scanning calorimetry (DSC): calorimetría diferencial de barrido.

¹⁰Scanning electron microscopy (SEM): microscopio electrónico de barrido.

¹¹Energy dispersive X-ray (EDX): energía dispersiva de rayos X.

tiempo de molido transcurre y se encuentran entre 0.2 y 0.8 % en acuerdo con los valores típicos de la distorsión de la red. Ellos determinaron los parámetros de red y después de 80 h de molido fueron 2.875(4) y 2.871(4) Å, cantidades mayores que el valor de la estructura BCC del α -Fe puro y es debido a la presencia de otros elementos en la solución sólida BCC. Además, se detectó contaminación a través de los micro análisis de ICP-MS¹² y EDX (<2.0 % at.) de las herramientas (Fe, Ni y Cr) y de la atmósfera (oxígeno) de molido.

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinó la formación de un pico exotérmico en aproximadamente 390 K el cual está relacionado a la liberación de la tensión obtenido durante el proceso de molido. Al incrementar la temperatura aparece dos picos atribuidos al inicio de la formación de fases cristalinas.

Los espectros Mössbauer de transmisión fueron medidos a las aleaciones después de 80 h de molido y a las muestras con tratamiento térmico a 300 y 600 °C por 1 h. La principal contribución en la aleación A (el 97 % del área espectral) es la distribución de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) que corresponde a una solución sólida basada en una estructura Fe-Ni BCC ($\langle B_{hf} \rangle = 33.7$ T). En la aleación B la distribución de B_{hf} representa el 93 % del área espectral y es atribuida a la fase basada en Fe BCC y a los átomos de Ni, Zr y B (con $\langle B_{hf} \rangle = 33.0$ T). Asimismo, En las dos aleaciones se observó dos fases paramagnéticas. Un singlete que corresponde a bajo momento (LM) de una fase FCC de alto contenido de Fe y es denominada *antitaenite* (de área 1 %). La otra fase paramagnética está relacionado a un doblete con parámetros hiperfinos de $\delta \sim 0.21$ mm/s y $\Delta \sim 0.40$ mm/s.

Los espectros en las dos aleaciones después del calentamiento a 300 °C indican un aligeramiento de la tensión interna; mientras, se observó el crecimiento de una contribución Fe-B a la distribución B_{hf} ($B_{hf} = 23.2$ T) en la muestra con mayor contenido de Boro.

En los espectros de ambas muestras calentadas por 600 °C se observó la cristalización de una fase paramagnética rica en hierro denominada *antitaenite* (45 % del área en A y 37 % del área en B) relacionado a un proceso de difusión activado térmicamente. Adicionalmente, se observó la formación de la fase ferromagnética (Fe,Ni) BCC (22 % de área en A y 12 % en área en B) y la fase (Fe,Ni)₂B (25 % de área en A y 48 % en área en B).

¹²*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS): espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente[52]. Es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/l-mg/l).

Capítulo 3

Técnicas experimentales de análisis

En este capítulo se presenta los fundamentos teóricos de la difracción de los rayos X, la espectroscopia Mössbauer de transmisión del ^{57}Fe y la espectroscopia de absorción de rayos X. Asimismo, los aspectos técnicos usados para las medidas y el análisis de las aleaciones nanoestructuradas.

3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva e indispensable para obtener información de la microestructura y estructura de una amplia variedad de sustancias a escala atómica en diversos estados. Esta técnica permite la investigación de la microestructura explotando, especialmente, la sensibilidad del ordenamiento atómico y el poder de dispersión de un átomo específico en los materiales. Actualmente, la difracción de polvos se utiliza ampliamente para el análisis cualitativo, el análisis cuantitativo, el refinamiento de la estructura, el análisis estructural y microestructural. La difracción de los rayos X son descritas como la reflexión de rayos X en capas atómicas a la cuales se les denomina planos de la red. Los rayos X al penetrar el material, se reflejan en varios planos equivalentes. La interferencia constructiva se obtiene cuando la diferencia de longitud de camino de los rayos X que impactan en dos planos paralelos con una distancia d es un múltiplo entero de la longitud de onda λ de la radiación. La diferencia de la longitud de trayectoria depende del ángulo de incidencia θ de los rayos X y la distancia d de separación de los planos de la red es conocida como la ecuación de Bragg[53]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos localizados en un determinado plano. Los átomos no están necesariamente colocados unos tras otros en planos sucesivos. Un esquema de tal situación puede observarse en la Fig. 3.1 y la demostración de la validez de la ecuación de Bragg para esta situación es comprobada[54]. En la Fig 3.1, la longitud de trayectoria se puede describir como las distancias \overline{PN} y \overline{NQ} , que puede ser determinado usando la distancia \overline{MN} y los respectivos ángulos.

Esto conduce a la siguiente ecuación:

$$n\lambda = \overline{MN}\cos(180^\circ - (\alpha + \theta)) + \overline{MN}\cos(\alpha - \theta) \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} &= \overline{MN}[-\cos(\alpha + \theta) + \cos(\alpha - \theta)] \\ &= 2\overline{MN}\sin\alpha\sin\theta. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La distancia \overline{MN} puede ser dada en términos de la distancia d de los planos de la red y el ángulo α :

$$\overline{MN} = \frac{d}{\sin\alpha}. \quad (3.4)$$

Luego reemplazando en la ecuación 3.3 determina la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.5)$$

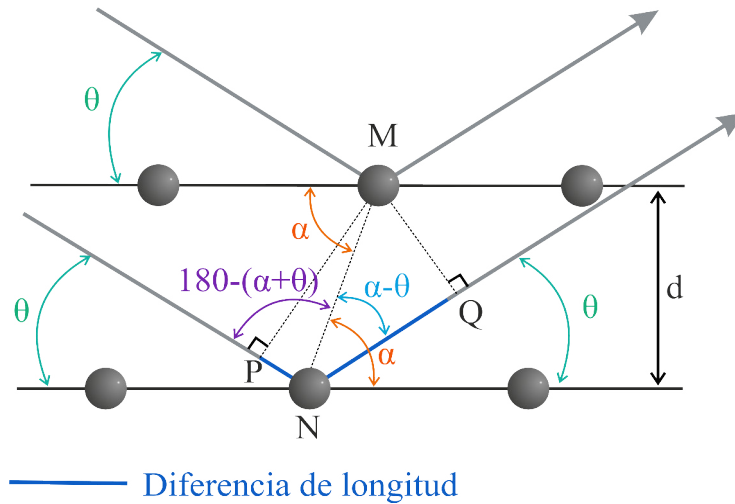


Figura 3.1: Esquema del modelo de Bragg.

Una de las principales características de los patrones de difracción de polvos es que contienen pequeños cristallitos que se encuentran orientados idealmente al azar y debido a esta propiedad siempre se encuentra algunos cristallitos que cumplen la ecuación de Bragg.

3.1.1. Análisis de los difractogramas de rayos X

El patrón de difracción de rayos X puede ser analizado usando diferentes métodos dependiendo de las propiedades de la muestra y la información deseada[55]. Actualmente, los métodos para obtener información microestructural de los materiales a través del patrón de difracción se clasifican en dos grupos[55]: el refinamiento total del patrón de polvo y el modelamiento total del patrón de polvo o *Whole Powder Pattern Fitting* (WPPF) y *Whole Powder Pattern Modelling*.

(WPPM)[56], como es conocido en la literatura científica. El último es también denominado descomposición total del patrón de polvo *Whole Powder Pattern Decomposition* (WPPD).

El WPPF generalmente usa funciones de perfil arbitrarias para ajustar los padrones de difracción y se pueden realizar por varios métodos. Algunos de ellos requieren un modelo estructural tal como el método Rietveld[57]. Mientras que el WPPM se aproxima a modelos físicos para analizar la microestructura a través del difractograma experimental de la muestra. Dentro de los métodos WPPM tenemos los métodos de Pawley[58] y Le Bail[59], los cuales requieren el conocimiento de los parámetros de red y el grupo espacial. El modelo WPPM es más apropiado para analizar muestra nanocristalina[60].

Todos los métodos presentados estan basados en el proceso de mínimos cuadrados independientemente de sus peculiaridades. Un proceso de minimización es realizado sobre la diferencia entre la intensidad observada Y_{obs} y la intensidad calculada Y_{calc} en un determinado posición i y su respectivo w_i peso de las intensidades, la cual es calculada de acuerdo al formalismo de su método respectivo:

$$Min = \sum w_i (Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2. \quad (3.6)$$

A pesar de que ambos enfoques, WPPF y WPPM, tienen el objetivo de tratar de modelar el patrón de difracción usando el proceso de minimización de mínimos cuadrados, la información obtenida y los conocimientos necesarios sobre la estructura y la microestructura de la muestra son diferentes.

El método Rietveld

El método Rietveld[57] es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de DRX con muy buenos resultados. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón de difracción experimental de DRX utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. Las intensidades individuales del patrón de difracción son medidas con n pasos[57]. Las posiciones angulares $2\theta_i$ son consideradas a través de la siguiente ecuación:

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i\Delta 2\theta. \quad (3.7)$$

Donde: $2\theta_0$ es el ángulo inicial, $\Delta 2\theta$ es el ancho del paso angular y i ($i : 0, 1, \dots, n - 1$) es el índice de ejecución. El proceso de minimización se realiza entre la intensidad observada Y_{obs} y la intensidad calculada Y_{calc} la cual se calcula en cualquier punto $2\theta_i$ del patrón de difracción utilizando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,calc} = \sum_{j=1} (S_j \sum_{hkl,j} (K_{hkl,j} |F_{hkl}|^2 \Phi_{hkl,j}(2\theta_i - 2\theta_{hkl,j}))) + b_{i,obs}. \quad (3.8)$$

La sumatoria se realiza sobre todas las fases j que se encuentran presentes en el patrón de difracción. Estas fases son escalonadas con el factor de escala S_j , la cual es proporcional a la fracción en peso de cada fase j . hkl, j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j , $K_{hkl,j}$ representa varios factores de corrección como el factor de

Lorentz, polarización y de multiplicidad; F_{hkl} es el factor de estructura y $\Phi_{hkl,j}(2\theta_i - 2\theta_{hkl,j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_{hkl}$ de la fase j y depende del instrumento de medición y la muestra. Por último, $b_{i,obs}$ es la línea de fondo observada.

Criterios de ajuste

Los principales criterios de ajuste usados en Topas[61] son: el residuo del patrón pesado (R_{wp}), el valor esperado (R_{exp}) y bondad de ajuste (GOF)¹.

1. El residuo del patrón pesado muestra el progreso del refinamiento y es calculado de la siguientes manera:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2}{\sum w_i Y_{obs,i}^2}} \quad (3.9)$$

2. El valor esperado refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (estadística de datos). La relación del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_i Y_{obs,i}^2}} \quad (3.10)$$

3. Bondad de ajuste es definido por el cociente entre el residuo del patrón pesado y el valor esperado.

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2}{M - P}} \quad (3.11)$$

Donde: $Y_{obs,i}$ y $Y_{calc,i}$ son los datos observados y calculados en el dato puntual i , respectivamente. M es el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar, w_i el peso asignado a un dato puntual i que por estadísticas de conteo esta definifo por $w_i = 1/\sigma(Y_{obs,i})^2$ donde $\sigma(Y_{obs,i})$ es el error $Y_{obs,i}$.

3.1.2. Arreglo Experimental

Los patrones de DRX fueron registrados a temperatura ambiente en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8-FOCUS, utilizando radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda=1.5418$ Å) usando la geometría de alineación de Bragg-Bretano[53]. En la Fig. 3.2 se presenta el esquema de incidencia de los rayo X (lado izquierdo) y el difractómetro del Laboratorio de difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (lado derecho). En la tabla 3.1 se presenta la relación de muestras medidas por DRX, detallando los rangos angulares, el paso angular y el tiempo por cada paso.

Las medidas de los difractogramas de las muestras de 1, 3, 6, 9, 12, 15, 21, 25 y 30 h se

¹Para mayores detalles consultar el texto *The Rietveld Method*[57] de R.A. Young, editado por Unión Internacional de Cristalografía (IUCr) 1995.

realizó usando un portamuestras de fondo cero (*zero background holder*²), y las muestras finales (30 h de molido) de cada sistema de aleación en un portamuestras convencional.

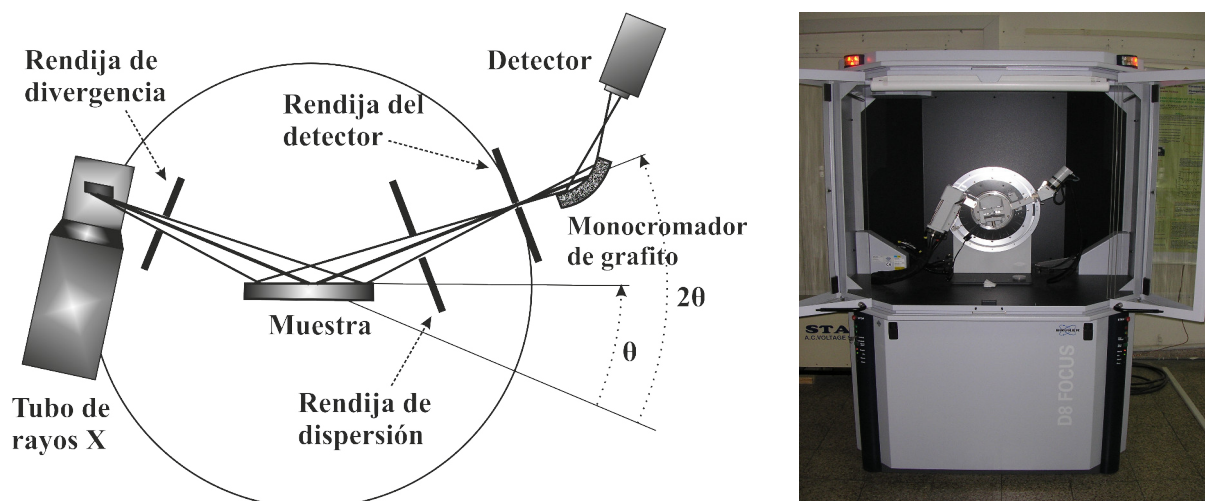


Figura 3.2: Difractómetro de polvo Bruker. En el lado izquierdo: esquema de la geometría Bragg-Bretano. En el lado derecho: difractómetro Bruker D8 Focus del Laboratorio de Difracción de Rayos X de FCF-UNMSM.

Tabla 3.1: Datos experimentales de las medidas por DRX para las muestras precursoras y las aleaciones nanoestructuradas.

Muestra	Tiempo de molido (h)	Rango angular 0-2 θ (grados)	paso angular $\Delta\theta$ (grados)	tiempo de paso (s)
Fe _{0.75} Ni _{0.25}	30	20.00-110	0.04	12
Fe _{0.50} Ni _{0.50}	30	20.00-110	0.04	12
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	30	20.00-110	0.04	12
Fe _{0.75} Ni _{0.25}) ₉₀ Zr ₇ B ₃	30	20.00-110	0.04	12
Fe _{0.50} Ni _{0.50}) ₉₀ Zr ₇ B ₃	30	20.00-110	0.04	12

²Zero Background Holder (ZBH): son portamuestras hechos de monocristales de cuarzo o silicio cortados a lo largo de una dirección de la red recíproca en la cual no ocurre difracción, posteriormente son pulidos quedando ópticamente planos. Estos dispositivos permite la extinción de Bragg para eliminar toda la dispersión de rayos X excepto aquella que es debida a la muestra. La cantidad de muestra requerida en este dispositivo es de sólo unos miligramos.

3.2. Espectroscopia Mössbauer

Se da el nombre de Espectroscopia Mössbauer³ (EM) al estudio de la emisión y absorción resonante nuclear sin retroceso. El proceso de absorción resonante consiste en la cesión de energía, en forma de radiación gamma, por un núcleo excitado al pasar a su estado fundamental, a otro núcleo de la misma especie. Este núcleo absorbe completamente la radiación emitida por el primero, lo que le permite alcanzar el mismo estado energético del núcleo emisor. En diversos trabajos de materia condensada se viene investigando materiales haciendo uso de núcleos de ⁵⁷Fe, esencialmente por ser el elemento químico de mayor presencia en la naturaleza. En el presente trabajo todos los parámetros están referidos a EM con núcleo ⁵⁷Fe.

Conceptos Preliminares

En un estado excitado (nuclear o electrónico) el tiempo de vida medio τ no puede tener nunca un valor preciso de energía. Los niveles de energía se encuentran dentro de cierto intervalo de ancho ΔE , el que se encuentra relacionado con la incerteza del tiempo Δt a través de la relación de incertidumbre de Heisenberg en forma de variables conjugadas de energía y tiempo:

$$\Delta E \cdot \Delta t \leq \hbar \quad (3.12)$$

donde $\hbar = h/2\pi$ con h la constante de Planck. Δt está relacionado como el intervalo de tiempo disponible para medir la energía E , y es conocido como el tiempo de vida medio τ ($\Delta t = \tau$). Las transiciones nucleares de un estado excitado (e) hacia el estado fundamental (f), o viceversa, contiene, todas las energías en el intervalo ΔE . La probabilidad de transición, o intensidad como función de energía de transición, $I(E)$, está representado por una línea espectral centrada sobre la más probable energía E_0 . Esta línea espectral tiene forma Lorentziana y esta expresada por la fórmula de Breit-Wigner[63]:

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (3.13)$$

donde $\Gamma = \Delta E$ es el ancho a media altura de la línea de transición espectral.

Cuando un núcleo de masa M emite un rayo γ su energía resultante es $E_0 = E_e - E_f$. Además, un núcleo que inicialmente se encuentra en reposo, en el momento de emitir un rayo γ debe moverse con una velocidad v en el sentido opuesto del rayo γ , debido a la conservación del momento lineal. Entonces la energía de retroceso viene dada por

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2, \quad (3.14)$$

y la conservación del momento lineal requiere que

$$P_n = -P_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (3.15)$$

³Reproducido de la tesis de licenciatura: Estudio de las fases amorfas y nanocristalinas del sistema Fe₂Zr obtenidas por técnicas de mecano síntesis[62].

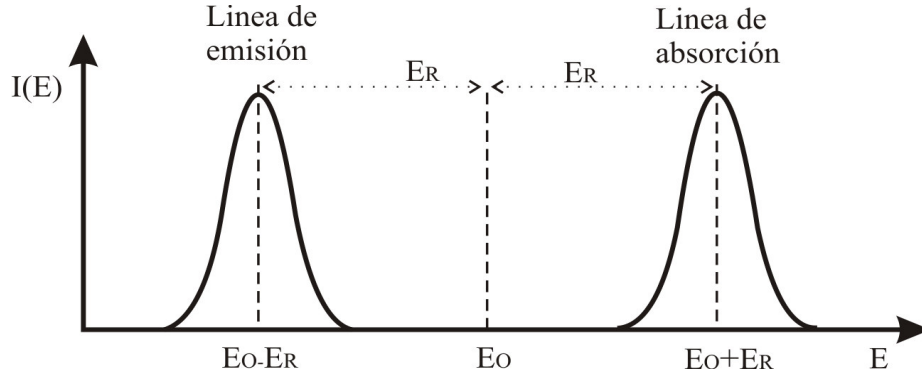


Figura 3.3: Representación del efecto de retroceso causado por la emisión y absorción de rayos γ por un núcleo aislado.

donde P_n y P_γ son los módulos de los momentos lineales del núcleo y del fotón gamma, respectivamente, c es la velocidad de la luz y $E_\gamma = E_0 - E_R$ es la energía del rayo gamma emitido. Ahora como la masa del núcleo es grande, podemos escribir la aproximación no relativista:

$$E_R = \frac{P_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}. \quad (3.16)$$

Luego, como E_R es muy pequeña comparada con E_0 , tenemos:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \left\{ 1 - 2\left(\frac{E_R}{E_0}\right) + \left(\frac{E_R}{E_0}\right)^2 \right\} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (3.17)$$

Al cuantificar los valores que adquiere Γ con la ecuación 3.12 y E_R con la ecuación 3.17 para un átomo de Fe se encuentra que $\Gamma = 4.7 \times 10^{-9} \text{ eV}$ donde se ha considerado que el valor del tiempo de vida medio del primer estado excitado del núcleo ^{57}Fe es de 10^{-7} s [64]. Ahora, es conocido que $E_0 = 14.4 \text{ keV}$, entonces el valor de la energía de retroceso es $E_R = 2 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Como se observa es un valor de seis ordenes mayor al ancho de línea de la transición espectral. El efecto de retroceso reduce la energía de transición por E_R para el proceso de emisión e incrementa la energía de transición por E_R para el proceso de absorción, en el sentido mostrado en la Fig. 3.3: las líneas de emisión y absorción son separadas por una distancia $2E_R$ en la escala de energía. Por lo tanto el solapamiento entre las dos líneas de transición no es posible para átomos aislados y en reposo. Pero si un núcleo excitado (E_0) tiene una velocidad V_x en el momento antes de la emisión, en un movimiento unidimensional (sin que por esto se pierda la generalidad del proceso) entonces, la energía total está expresada por $E_0 + 1/2MV_x^2$. Un rayo gamma de energía E_γ es entonces emitido en la dirección X, el núcleo es des-excitado hacia el estado E_f y el sistema ahora tiene una nueva velocidad ($V_x + v$) debida al retroceso. Por el principio de conservación de energía

$$E_e + \frac{1}{2}MV_x^2 = E_f + E_\gamma + \frac{1}{2}M(V_x + v)^2 \quad (3.18)$$

reordenando y notando que $E_0 = E_e - E_f$, se tiene que:

$$E_0 - E_\gamma = \frac{1}{2}Mv^2 + MvV_x = E_R + E_D \quad (3.19)$$

donde, E_R es la energía cinética de retroceso, expresada por la ecuación (3.17) y E_D , es un término que depende de la velocidad y es conocido como el término Doppler. Para obtener una expresión conveniente para E_D consideramos un movimiento térmico aleatorio de átomos libres, la energía cinética media está dada por $MV_x^2/2 \sim kT$, donde V_x^2 es la velocidad media cuadrática de los átomos, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta, de tal forma que tenemos:

$$V_x = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (3.20)$$

Sustituyendo V_x y $v = (2E_R/M)^{1/2}$ de la ecuación (3.19) se obtiene:

$$E_D = MvV_x = 2\sqrt{E_R kT} \quad (3.21)$$

ecuación que relaciona a E_R y E_D .

3.2.1. El Efecto Mössbauer

En estado sólido, un átomo Mössbauer activo se encuentra ligado a la red (como es el caso de Fe). Cuando un rayo γ es emitido por un núcleo excitado, la energía de retroceso resultante puede ser separar en dos partes:

$$E_R = E_{tr} + \bar{E}_{vib} = E_{tr} + \langle E_{vib} \rangle. \quad (3.22)$$

donde E_{tr} es la energía traslacional del cristal como un todo via momento lineal y E_{vib} la energía vibracional de la red. Como la masa del cristal es grande comparada con la masa del núcleo, E_{tr} es de muchos ordenes de magnitud menor que Γ y es por tanto despreciada.

Asimismo, la mayor parte de energía de retroceso es convertida en energía media vibracional de la red $\langle E_{vib} \rangle$. Tal energía es mucho menor que la energía de enlace químico, y es más similar en magnitud a la energía de vibración de la red (fonones). Como las energías de los átomos estan cuantizadas, la energía de retroceso puede ser transferida a la red correspondiendo a una variación cuántica permitida. El modelo matemático más simple es el modelo de Einstein, donde una frecuencia característica ω_E determina las vibraciones del sólido. En este modelo, la transferencia de energía hacia la red solamente puede ocurrir para múltiplos enteros de $\hbar\omega_E$ ($0, \pm\hbar\omega_E, \pm 2\hbar\omega_E$). Si la energía de retroceso es menor que ω_E , entonces solamente cero u una cantidad $\hbar\omega_E$ de energía vibracional puede ser transferida hacia la red. Lipkin[64] demostró que cuando muchos procesos de emisión ocurren, la energía media transferida por evento debe ser exactamente igual a E_R . Asimismo, hay una cierta probabilidad f de que no ocurra excitación en la red (transición de fonón cero) durante la emisión o absorción de rayos γ . Este valor f es llamado *fracción libre de retroceso*, y denota la fracción de transiciones nucleares que pueden ocurrir sin

retroceso. Para $E_R \ll \hbar\omega_E$ una fracción $(1 - f)$ transfiere un fonón de energía $\hbar\omega_E$, por lo tanto:

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega_E \quad (3.23)$$

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega_E}. \quad (3.24)$$

En una emisión de fonón cero, el cristal como un todo retrocede (no sólo un núcleo). En un sólido real, las propiedades vibracionales son mejor descritas por el modelo de Debye, en donde existe un intervalo grande de frecuencias de vibración. El modelo de Debye para sólidos lleva la siguiente expresión para la fracción libre de retroceso[64]:

$$f = \exp\left\{ -\frac{6E_R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\} \quad (3.25)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ es la temperatura de Debye, de esta fórmula se puede notar que:

1. f crece cuando disminuye la energía de retroceso; esto es, disminuyendo la energía de transición E_γ .
2. f crece cuando la temperatura disminuye.
3. f crece con el aumento de la temperatura de Debye. Θ_D puede ser considerada como una medida de la fuerza de enlace entre el átomo Mössbauer y la red.

El factor f es conocido como *factor de Debye-Waller* ó también *factor Lamb-Mössbauer*.

3.2.2. Interacciones Hiperfinas y parámetros Mössbauer

La interacción entre la carga nuclear y las cargas que rodean al núcleo viene descrita por el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.26)$$

donde ρ_n la densidad de carga nuclear, $d\tau$ es la diferencial de volumen nuclear y $V(r)$ el potencial electrostático producido por las cargas externas al núcleo. A partir del desarrollo de la ecuación (3.26) se obtienen las interacciones hiperfinas fundamentales: monopolar eléctrica y cuadrupolar eléctrica. Estos dos parámetros son cuantificados por el desplazamiento isomérico (δ) y el desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q).

Otro parámetro de gran importancia es el resultado de la interacción entre el momento magnético dipolar nuclear y el campo magnético hiperfino producido por los electrones del átomo central y de los átomos más próximos a dicho núcleo. Esta interacción esta expresada como

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.27)$$

donde μ es el momento dipolar magnético nuclear y \vec{H} es el campo magnético en la posición del núcleo. El parámetro que controla este término es el desdoblamiento magnético (B_{hf}).

Desplazamiento Isomérico

La interacción monopolar eléctrica consiste en la interacción electrostática entre la distribución uniforme, no puntual, de la carga nuclear y los electrones con una cierta probabilidad de penetrar el núcleo. Esta interacción produce un desplazamiento energético tanto del nivel fundamental como del excitado, que viene dado por:

$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.28)$$

Siendo Ze la carga nuclear, $e |\Psi(0)|^2$ la densidad electrónica en el núcleo y $\langle r^2 \rangle$ el valor esperado del cuadrado del radio nuclear. El valor de $\langle r^2 \rangle$ es distinto en cada estado de excitación, por lo que el desplazamiento energético δE será diferente en cada estado nuclear. Por lo tanto en una transición nuclear entre el estado excitado (e) y el fundamental (f), el desplazamiento isomérico resultante será:

$$(\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f] \quad (3.29)$$

En un experimento Mössbauer, lo que se observa es el desplazamiento isomérico entre la fuente (F) y el absorbente (A). Suponiendo el núcleo como una esfera uniforme de carga y radio R , el desplazamiento en la línea de absorción puede expresarse como

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} [|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2] \quad (3.30)$$

donde $\frac{\Delta R}{R}$ es el cambio relativo en el radio entre el estado excitado y el fundamental, y el término entre corchetes representa la diferencia en la densidad total de electrones en la posición del núcleo, entre los isótopos de la fuente (F) y del absorbente (A). El radio nuclear del ^{57}Fe en el estado excitado es mas pequeño que en el estado fundamental por lo que ΔR es negativo.

Los electrones s son los únicos que tienen cierta probabilidad de penetrar en el núcleo. El desplazamiento isomérico es sensible al estado de los electrones s de las capas de valencia y a la contribución de estos a los enlaces químicos. Además, los electrones internos de las capas d y p , debido a un efecto de apantallamiento sobre los electrones s pueden también modificar δ . El espectro Mössbauer consiste en una línea de resonancia desplazada respecto al cero de velocidades.

Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

Los núcleos con espín nuclear $I > 1/2$ poseen una densidad de carga no uniforme que puede ser alargada (núcleo prolato) o aplanado (oblato). El momento cuadrupolar nuclear es la medida de la desviación de esa densidad de carga con simetría esférica y viene expresado como:

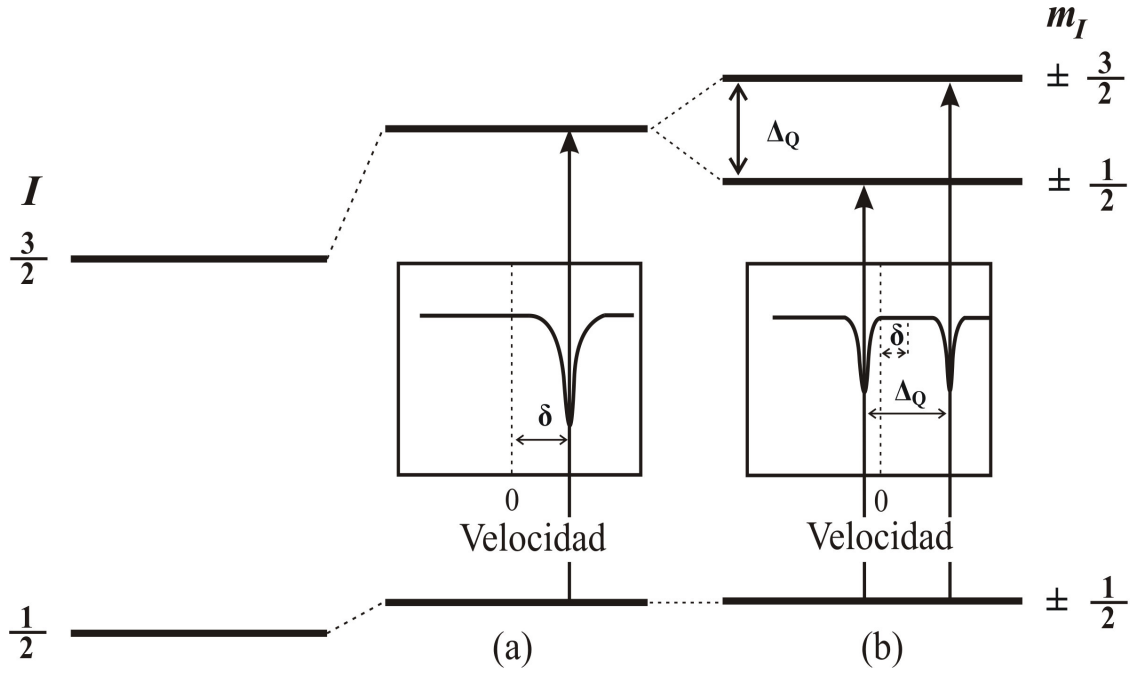


Figura 3.4: Esquema de los niveles de energía de los estados excitados y fundamental de las interacciones: (a) monopolar eléctrica (*corrimiento isomérico*) y (b) cuadrupolar eléctrica (*desdoblamiento cuadrupolar*).

$$Q = \int \rho_n(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (3.31)$$

donde $\rho_n(r)$ es la densidad nuclear, r el radio nuclear y τ el volumen considerado. El potencial $V(r)$ en el núcleo es creado por una carga q puntual a una distancia $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. El campo eléctrico \vec{E} en el núcleo es el negativo del gradiente del potencial, $-\nabla V$, y por consiguiente el gradiente del campo eléctrico (GCE) será

$$\text{GCE} = \vec{\nabla} \vec{E} = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{xy} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{xz} & V_{yz} & V_{zz} \end{vmatrix}$$

donde $V_{ij} = (\partial^2 V / \partial i \partial j)$ con $(i, j, k = x, y, z)$. De los nueve componentes de V_{ij} , solo cinco son independientes, debido a la forma simétrica del tensor ($V_{ij} = V_{ji}$) y la condición $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. La interacción cuadrupolar eléctrica es la interacción del momento cuadrupolar con el GCE producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. El Hamiltoniano que expresa esta interacción es[64]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_x^2 + I_y^2)] \quad (3.32)$$

donde $eq = |V_{zz}|$, siendo V_{zz} la componente del tensor GCE en la dirección z , Q es el momento cuadrupolar nuclear, I es el espín nuclear, I_x , I_y e I_z son los operadores de espín nuclear y η es el parámetro de asimetría que viene dado por:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (3.33)$$

donde los ejes x , y y z se han elegido de modo que $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$ y $0 < \eta < 1$. La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración $2I + 1$ de los niveles nucleares. Para $I \leq 3/2$, los autovalores de \mathcal{H}_Q se describen por la siguiente ecuación:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.34)$$

donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$.

En ^{57}Fe el nivel fundamental, con $I_g = 1/2$, no sufre desdoblamiento, mientras que el nivel excitado con $I_e = 3/2$, se desdobra en dos subniveles con $m_{3/2} = \pm 3/2$ y $\pm 1/2$.

El espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación al azar consta de dos líneas denominadas doblete cuadrupolar, ambas, por lo general, de igual intensidad. De otro lado tendremos un factor f anisotrópico, debido a la presencia del efecto Goldanskii-Karyagin[65]. La separación entre estas dos líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar (Δ ó ΔE_Q) y su expresión matemática es :

$$\Delta = E_Q \left[\pm \frac{3}{2} \right] - E_Q \left[\pm \frac{1}{2} \right] = \frac{e^2 q Q}{2} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.35)$$

Existen dos contribuciones al GCE:

$$q = (1 - \gamma_\infty)q_{red} + (1 - R)q_{val} \quad (3.36)$$

donde γ_∞ y R son los factores de antiapantallamiento de Sternheimer, q_{red} es debida a las cargas exteriores del átomo y dependen de la distribución geométrica de las cargas que lo rodean, y q_{val} depende de la distribución asimétrica de los electrones de valencia.

El desdoblamiento cuadrupolar proporciona información principalmente sobre el estado de oxidación, el estado espín y la simetría local del átomo Mössbauer.

Desdoblamiento magnético

Los núcleos con un espín superior a cero, $I > 0$, posee un momento dipolar magnético diferente de cero (μ). Al interactuar con los campos magnéticos existentes en la posición del núcleo se produce el desdoblamiento Zeeman de los niveles fundamental y excitado. El Hamiltoniano que describe esta interacción está dado por:

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.37)$$

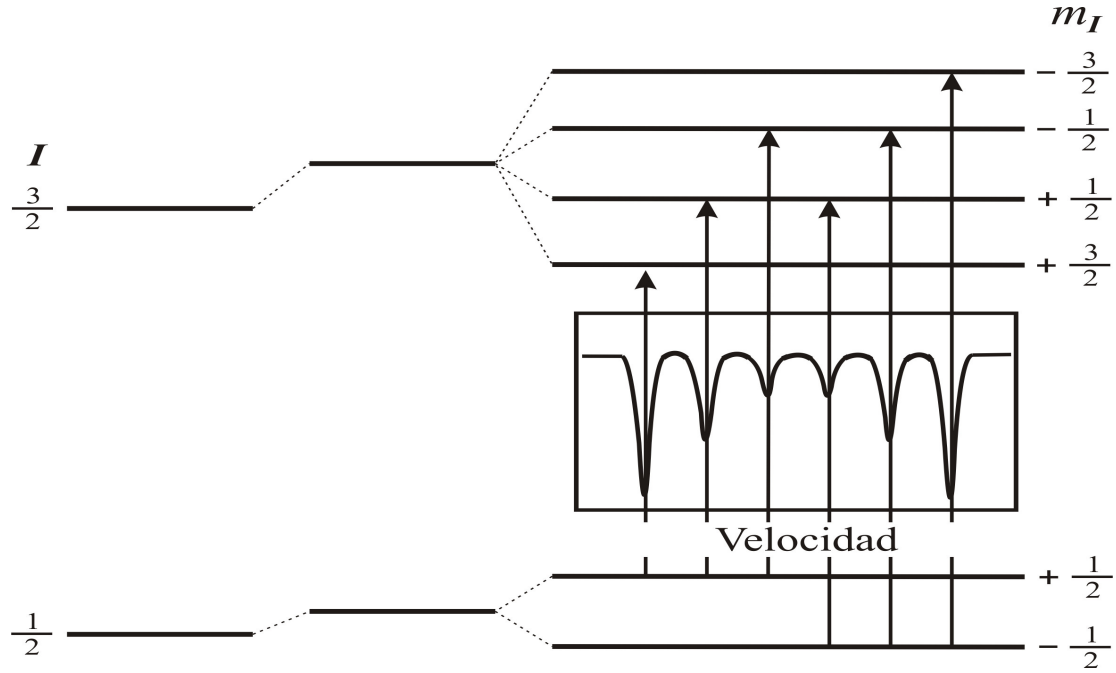


Figura 3.5: El efecto de la desdoblamiento magnético sobre los niveles nucleares del α -Fe.

donde μ_n es el magnetón nuclear, \vec{I} el espín nuclear y \vec{H} es el campo magnético en la posición del núcleo. Esta interacción desdobla el estado nuclear de espín $I > 0$ en $(2I + 1)$ subniveles no degenerados con energías dadas por los autovalores de la ecuación

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = g \mu_n H m_I \quad (3.38)$$

donde g es el factor nuclear de Landé y $m_I = I, I - 1, \dots, -I$.

Las transiciones permitidas siguen las reglas de selección para transiciones magnéticas nucleares, $\Delta I = 1, \Delta m_I = 0, \pm 1$. El campo magnético en el sitio nuclear puede tener varios orígenes: interno (propio del sólido) ó externo (campo aplicado):

$$H = H_{int} + H_{ext} = H_C + H_L + H_D + H_{ext} \quad (3.39)$$

Las contribuciones al campo interno son:

- Término de contacto de Fermi, H_C . Es el campo magnético producido por la densidad de espín electrónico en el núcleo.

$$H_C = \frac{-16\pi}{3} \mu_B \sum_i (s_i \uparrow - s_i \downarrow) \quad (3.40)$$

donde $s_i \uparrow$ y $s_i \downarrow$ son las densidades de espín para arriba y para abajo, respectivamente, de los electrones en el núcleo y μ_B es el magnetón de Borh. Este término puede ser distinto

de cero, aunque los átomos presenten las capas s llenas. Los metales de transición poseen capas incompletas $3d$. La interacción de canje entre la capa $3d$ polarizada con $s_i \uparrow$ y los electrones s con $s_i \uparrow$ es atractiva mientras que es repulsiva con los electrones $s_i \downarrow$ esta interacción introduce una polarización neta de espín de los electrones s en el núcleo, y por lo tanto un campo magnético de contacto de Fermi nulo.

- Término orbital, H_L . Es el campo magnético producido en el núcleo debido al movimiento orbital de los electrones de valencia. Si L_i es el momento orbital del electrón i :

$$H_l = -2\mu_H \sum_i \frac{L_i}{r_i^2}. \quad (3.41)$$

- Término dipolar, H_D . Es el campo magnético debido a la interacción magnética dipolar de los momentos magnéticos de espín de los electrones fuera del núcleo. Este término viene dado por la expresión

$$H_D = -2\mu_H \sum_i \frac{L_i}{r_i^2} \left[3 \frac{r_i(r_i s_i)}{r_i^5} - \frac{s_i}{r_i^3} \right]. \quad (3.42)$$

En el desdoblamiento magnético de ^{57}Fe , el nivel fundamental con $I_g = 1/2$ se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado con $I_e = 3/2$ en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas (es decir, aparecen seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente). Las líneas del sexteto presentan intensidades en la relación $3 : x : 1 : 1 : x : 3$, donde $x =$ es:

$$x = \frac{4\cos 2\theta}{1 + \cos 2\theta}, \quad (3.43)$$

con θ el ángulo entre la dirección de los fotones γ y el eje z de cuantización. En una muestra policristalina orientada en forma aleatoria la relación de intensidades es $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

Interacciones combinadas magnético y cuadrupolar

Cuando las interacción cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética actúan simultáneamente, sus respectivos ejes principales no necesariamente son colineales, de tal forma que el análisis del espectro resulta muy complejo y el Hamiltoniano no tiene una solución general. Para ser resuelto requiere el uso de técnicas de cálculo numérico. Esta situación puede ser superada al asumir dos hechos:

1. El gradiente del campo eléctrico es axialmente simétrico con su eje principal, V_{zz} , haciendo un ángulo θ con el eje magnético.
2. La interacción cuadrupolar eléctrica es mucho más débil que la interacción dipolar magnética, es decir $e^2qQ \ll \mu H$.

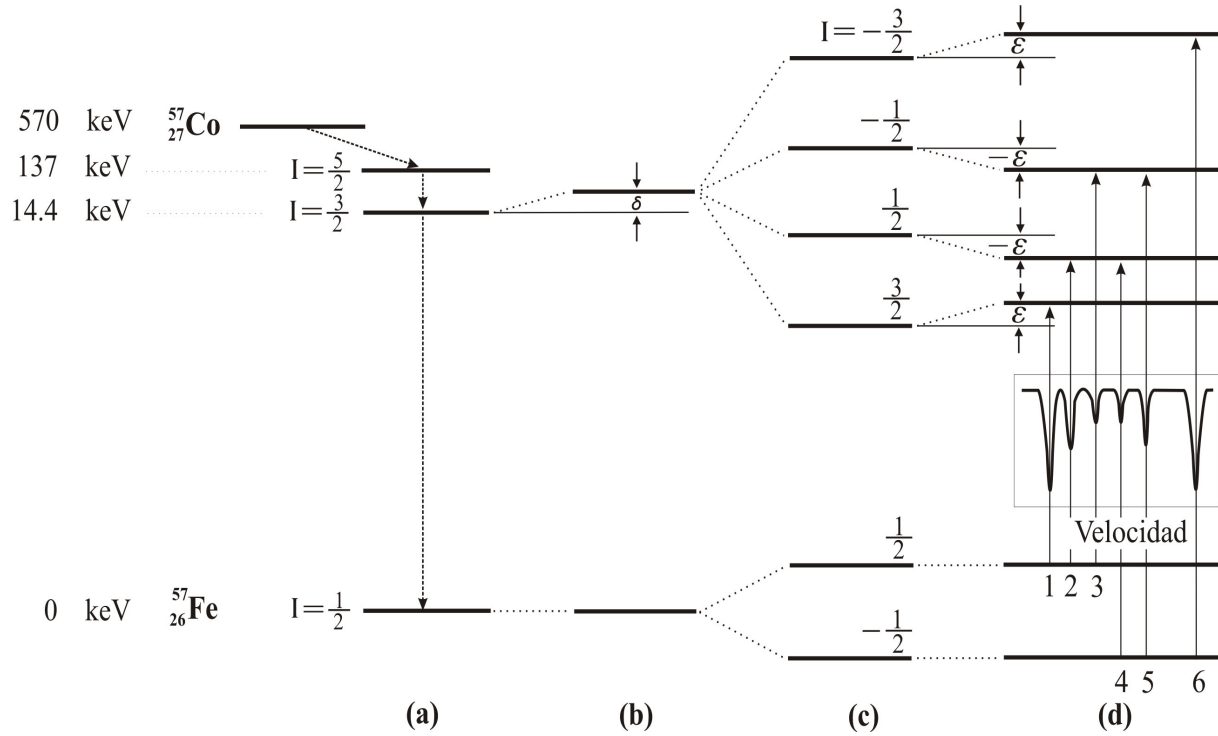


Figura 3.6: (a) Esquema de los niveles de energía del proceso de emisión. (b) Niveles de energía de los estados excitados y fundamental de la interacción monopolar (*corrimiento isomérico*), (c) interacción dipolar magnética (*campo magnético hiperfino*) y (d) interacciones combinadas magnética y cuadrupolar.

La solución al Hamiltoniano puede entonces ser resuelto tratando a la interacción cuadrupolar como una perturbación de tal forma que los niveles energéticos están dados por

$$E = -q\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}, \quad (3.44)$$

que resulta un espectro como el que se muestra en la figura 3.6.

3.2.3. El Espectrometro Mössbauer

Todos los espectros Mössbauer presentados en la presente tesis, fueron medidos a temperatura ambiente en un espectrómetro con geometría de transmisión y usando una fuente de ^{57}Co en una matrix de Rodio. Todos los valores del corrimientos isoméricos están relacionados al α -Fe. El espectrómetro Mössbauer usado en el presente trabajo es el que se encuentra en el *Laboratorio de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Mössbauer* de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, el mismo que está compuesto con los elementos básicos observados en el diagrama de bloques de la figura 3.7.

El programa utilizado para el ajuste de los espectros Mössbauer de las muestras fue el Normos en

sus dos modalidades disponibles: SITE y DIST[66]. El programa SITE puede ajustar singletes, dobletes cuádrupolares y sextetos magnéticos. Y es usado cuando existe sitios bien definidos. Mientras que el programa DIST es usado cuando existe una o dos distribuciones de sitios no equivalentes y que tengan alguna correlación entre sus parámetros hiperfinos. Además, este program permite adicionar sitios definidos.

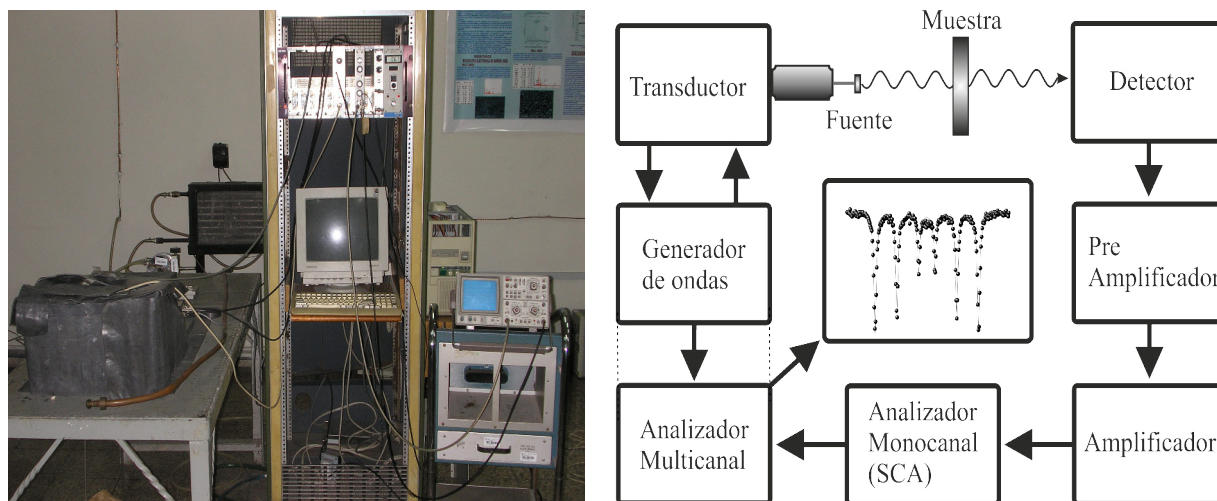


Figura 3.7: Espectrometro Mössbauer de la FCF-UNMSM. En el lado derecho se observa el diagrama de bloques de un espectrometro Mössbauer.

3.3. Estructura fina por absorción de rayos X

La estructura fina por absorción de rayos X (XAFS⁴) es debido al efecto fotoeléctrico y el cual es descrito por la mecánica cuántica como la probabilidad para la absorción de rayos X por un átomo. Esta probabilidad se encuentra fundamentada por la Regla de Oro de Fermi[67], la cual es proporcional al cuadrado de la matrix elemental entre los estados inicial y final. El estado inicial consiste el electrón en un orbital atómico interno (el cual puede estar en el estado K). El estado final consiste de un hueco en un orbital atómico interno y un fotoelectrón en la banda de conducción libre del átomo absorbente. En consecuencia, cuando es conocido el estado inicial del átomo absorbente sólo es necesario determinar el estado final del fotoelectrón en el átomo absorbente.

En esta sección se hace una simple descripción del proceso físico de XAFS y del origen de la ecuación EXAFS. Una tratamiento más detallado se puede encontrar en las publicaciones de Edward A. Stern[68] y J.J. Rehr[67].

En la Fig. 3.8(a) se muestra un esquema del proceso de absorción de rayos X. Cuando un fotón de rayos X interacciona con un átomo un fotoelectrón es emitido hacia una banda o estado continuo. Para ciertas energías, y debido al carácter discreto de los niveles electrónicos, la absorción se

⁴ Acrónimo en la literatura inglesa: *X-Ray Absorption Fine Structure*(XAFS).

incrementa drásticamente y da origen a los bordes de absorción. El proceso puede tener lugar sólo si el fotón de rayos X posee energía mayor que la energía del enlace del estado atómico de interés. En la Fig. 3.8(b) se muestra varias discontinuidades para los elementos Pb, Cd, Fe y O; las cuales son conocidas como bordes de absorción.

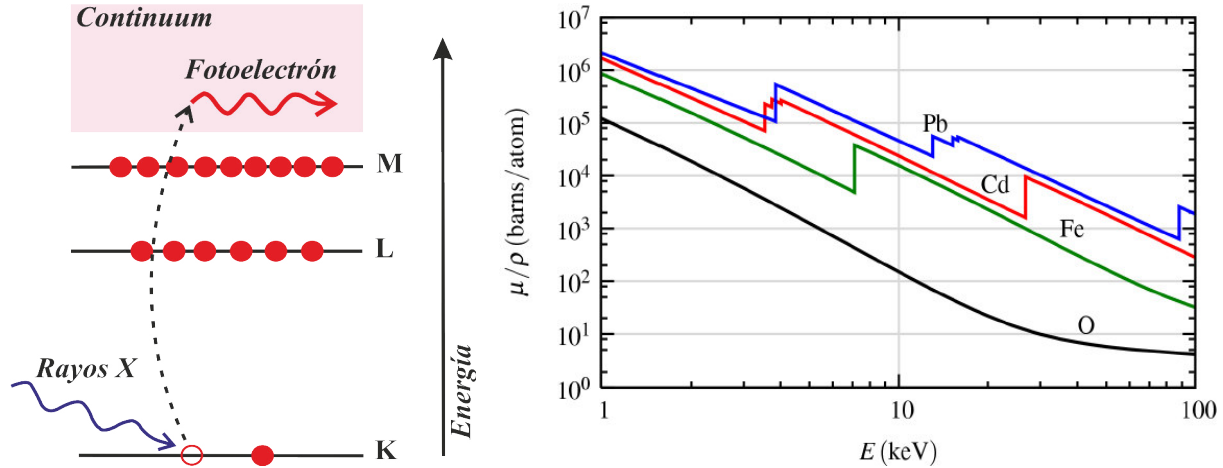


Figura 3.8: (a) El efecto fotoeléctrico. (b) Sección transversal de absorción μ/ρ para varios elementos en el rango energía de rayos X de 1 a 100 keV. Gráficos obtenidos de M. Newville[69].

La XAFS se refiere a la estructura oscilatoria del coeficiente de absorción de rayos X por encima del borde de absorción de rayos X. Este resultado es una señal única de un material de estudio; la misma que depende de las características de la estructura atómica y las propiedades electrónicas y vibracionales del material. Asimismo, es una herramienta que sirve para estudiar a dimensiones atómicas y moleculares, la estructura que rodea a elementos atómicos seleccionados que se encuentren dentro de una material. La estructura del material puede ser de orden de corto alcance o de largo alcance, tales como: amorfos, nanocristalinos, sistemas biológicos, entre otros.

El espectro de absorción de rayos X típicamente se divide en dos zonas: estructura cerca del borde de absorción de rayos X (XANES)⁵ y estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS)⁶, las cuales se encuentran indicadas en la Fig. 3.10(a).

3.3.1. Estructura cerca del borde de absorción de rayos X (XANES)

La zona llamada estructura cerca del borde de absorción de rayos X (XANES) ocurre en la región comprendida entre el borde y aproximadamente 50 eV arriba del borde de absorción o cerca del borde de absorción. En esta región las transiciones ocurren desde niveles atómicos profundos a niveles del continuo. Además, debido a la alta probabilidad de transición se produce un enorme

⁵XANES: X-Ray Absorption Near-Edge Structure.

⁶EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure.

aumento en la probabilidad de absorción. Este régimen es muy sensible al estado de oxidación, a la coordinación química del átomo absorbente y ofrece información sobre la estructura electrónica del átomo.

3.3.2. Estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS)

La zona llamada espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X extendido (*Extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) se encuentra por encima del borde de absorción. El proceso EXAFS se produce cuando un átomo absorbe un fotón de rayos X y a la vez se convierte en fuente de un fotoelectrón. Los fotoelectrones arrancados del átomo interactúan con los electrones de otros átomos que se localizan dentro del entorno local químico que rodea el átomo absorbente. La interacción entre los fotoelectrones y los otros electrones son fuente de los denominados fotoelectrones dispersados. La interferencia entre los fotoelectrones y los fotoelectrones retrodispersados constituyen la parte oscilatoria de los espectros EXAFS. Estas oscilaciones se encuentran entre ~ 50 y ~ 1000 eV por encima del borde de absorción y son de interés debido a que contiene información estructural y química específica de los átomos dispersores. Cuantitativamente, las amplitudes de las oscilaciones EXAFS pueden identificar el tipo y número de átomos dispersores así como la distribución de estos átomos sobre una distancia media desde el átomo absorbente.

El proceso experimental se inicia cuando un rayo X monocromático de energía, E , es atenuado cuando pasa a través de una muestra homogénea de espesor x (observar la Fig. 3.9), esta atenuación puede ser descrita por la ley de Lambert-Beer como:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E) \cdot x} \quad (3.45)$$

donde $I_0(E)$ y $I(E)$ son las intensidades incidentes y transmitidas de los rayos X, y $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción lineal, el cual describe el comportamiento de la absorción de los rayos X en función de la energía, E , del rayo X.

En una medida EXAFS, lo más interesante radica en las oscilaciones por encima del borde de

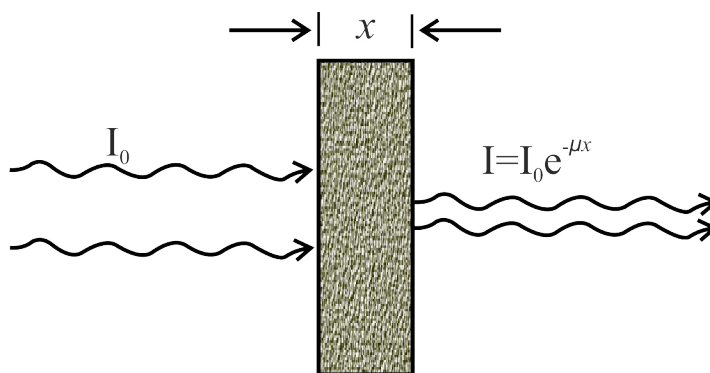


Figura 3.9: Representación esquemática de la medida de absorción de rayos X.

absorción, en donde se define la función EXAFS, $\chi(E)$, como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (3.46)$$

donde, $\mu(E)$ es la medida del coeficiente de absorción, $\mu_0(E)$ es una función de fondo suave (*background*) que representa la absorción de un átomo aislado, $\Delta\mu_0(E)$ es la medida del salto de la absorción $\mu(E)$ a la energía umbral E_0 . Es común convertir la energía de los rayos X al número de onda del fotoelectrón, k , el cual tiene dimensiones inversas de longitud (1/distancia) y es definida como:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.47)$$

donde, E_0 es la energía del borde de absorción y m es la masa del electrón. La cantidad principal de EXAFS son las oscilaciones del fotoelectrón como una función del número de onda $\chi(k)$ y es a veces denominado simplemente como EXAFS[69].

El espectro EXAFS es entendido en términos de la ecuación EXAFS y se puede escribir en términos de la suma de la contribución de todos los caminos de dispersión de los fotoelectrones[68]:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (3.48)$$

Luego, cada uno de los caminos se pueden escribir en una expresión analítica propuesta por E.A. Stern[68] en 1974:

$$\chi(k) = \frac{(N_i S_0^2) F_{eff_i}(k)}{k R_i^2} \sin[2k R_i + \delta_i(k)] \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) \quad (3.49)$$

Los términos $F_{eff_i}(k)$, $\delta(k)$ y $\lambda(k)$ son la amplitud de dispersión efectiva de el fotoelectrón, el cambio de fase del fotoelectrón, y el camino libre medio del fotoelectrón, respectivamente. El término R_i es la mitad del camino del fotoelectrón (es decir, la distancia entre absorbedor y un átomo de coordinación de un evento de simple dispersión).

Los términos de la ecuación EXAFS para un camino de dispersión simple es descrito a continuación:

- $(N_i S_0^2)$: este término modifica la amplitud de la señal EXAFS y no tiene una dependencia del vector de onda k . El subíndice i indica que este valor puede ser diferente para cada camino de los fotoelectrones. Para una dispersión simple, N_i , representa el número de átomos de coordinación dentro de una capa en particular. Para una dispersión multiple, N_i , representa el número de caminos idénticos. El factor de reducción pasiva de los electrones, S_0^2 , representa la relajación de los electrones restantes en la presencia del hueco en el orbital más profundo dejado vacante por los fotoelectrones.
- $F_{eff_i}(k)$: este término es la amplitud de dispersión efectiva. Para un solo camino de dispersión es el factor de dispersión atómica usado en la difracción de rayos X. Para un camino de dispersión multiple es la amplitud de dispersión efectiva escrita en términos del formalismo de una simple dispersión[70].

- $1/R_i^2$: determina como la distancia R_i de una capa de átomos disminuye al aumentar la distancia desde el absorbedor.
- $\sin[2kR_i + \delta_i(k)]$: este término representa las oscilaciones en la señal EXAFS con una fase dada por $2kR_i + \delta_i(k)$. El camino de los fotoelectrones es descrito por $2R_i$ (la distancia del átomo vecino y el regreso al átomo absorbente) y el cual es multiplicado por su número de onda (k) para determinar la fase. Asimismo, $\delta_i(k)$ es el cambio de fase del fotoelectrón causado por la interacción del fotoelectrón con el núcleo del átomo absorbente y la interacción del fotoelectrón con el núcleo de los átomos de coordinación en el camino del fotoelectrón.
- $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$: este término exponencial se conoce como factor tipo Debye-Waller y es el cual toma en cuenta las fluctuaciones en R_i debido al movimiento térmico o desorden estructural. El término σ^2 es el desplazamiento cuadrático medio de la longitud de enlace entre el átomo del absorbente y el átomo retrodispersor.
- $\exp(\frac{-2R_i}{\lambda(k)})$: este término exponencial depende del recorrido libre medio del fotoelectrón $\lambda(k)$ y es la distancia media que un fotoelectrón viaja después de la excitación.

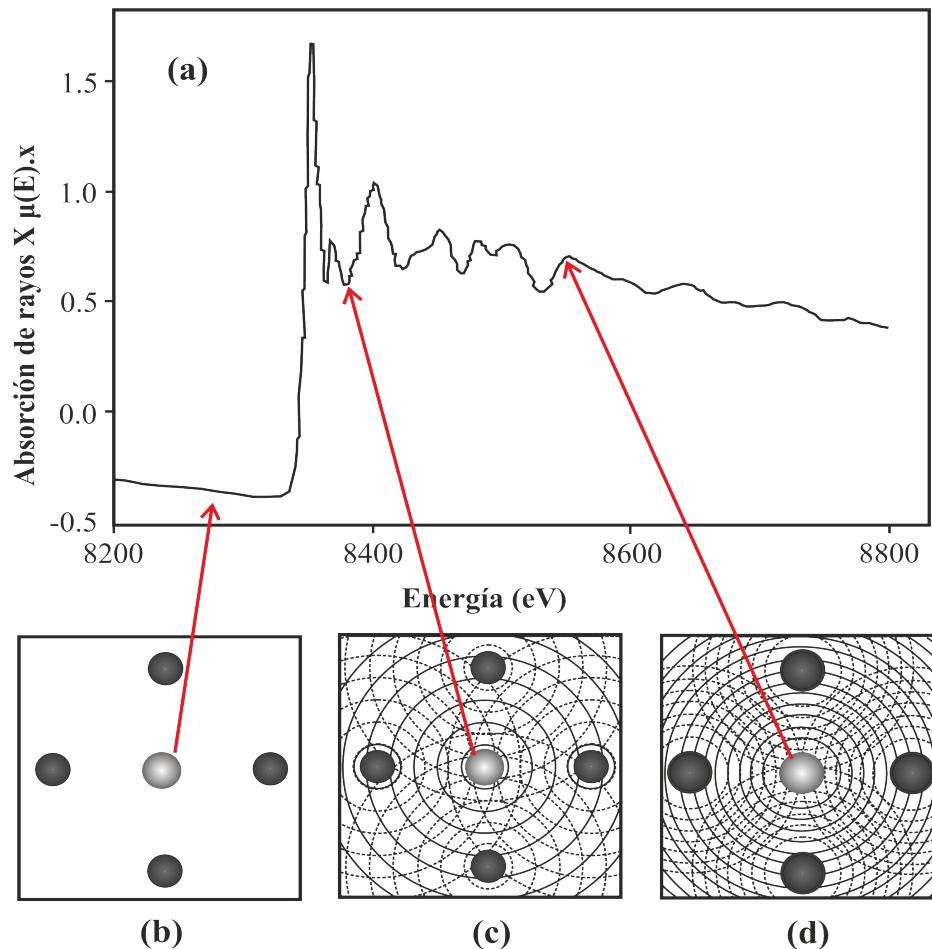


Figura 3.10: Esquema del proceso de absorción de rayos X. Imagen tomada de S. Kelly[71].

En la Fig. 3.10 muestra una conceptualización del proceso de absorción de rayos X. La Fig. 3.10(a) muestra un espectro de absorción típico de XAFS. En donde, el salto abrupto corresponde al borde de absorción rayos X del níquel y a la excitación de un electrón desde su respectivo orbital energético. La Fig. 3.10 (b) muestra la energía por debajo del borde de absorción (aproximadamente 8333 eV), donde no se produce el fotoelectrón. Mientras que por encima del borde de absorción se crea un fotoelectrón (Fig. 3.10(c) y 3.10(d)). Además, encima del borde de absorción la energía de los rayos X es usada para excitar un electrón hacia el continuo y la energía remanente es adicionada al fotoelectrón en forma de energía cinética.

Los átomos localizados a la misma distancia radial desde un absorbedor contribuyen a la misma componente de la señal EXAFS. Este grupo de átomos es llamado esfera de coordinación. El número de átomos en la esfera de coordinación es denominado número de coordinación. En la Fig. 3.11(a) se muestra dos esferas de coordinación de átomos, cada una con un número de coordinación de 4.

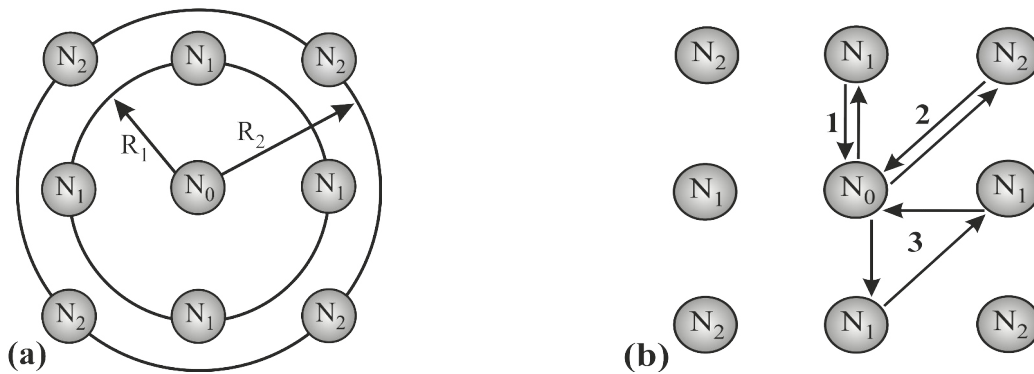


Figura 3.11: Representación esquemática del átomo absorbente, N_0 , rodeado de dos capas de átomos. (a) Los círculos con radio R_1 y R_2 indica los primeros vecinos más cercanos a una distancia R_1 y los segundos vecinos más cercanos a una distancia R_2 , respectivamente. (b) Camino de dispersión simple a los primeros vecinos más cercano etiquetado con 1, $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_0$; Camino de dispersión simple a los segundos vecinos más cercanos etiquetados con 2, $N_0 \rightarrow N_2 \rightarrow N_0$; y un camino de dispersión múltiple etiquetado con 3, $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_1 \rightarrow N_0$. Imagen obtenida de S. Kelly[71].

La fase de la señal EXAFS de cada esfera de coordinación se determina por la distancia de las trayectorias de cada fotoelectrón. Todas las configuraciones de dispersión de los fotoelectrones se inician en el átomo absorbedor y se dirigen a uno o más átomos vecinos. A su vez, al interactuar con los átomos vecinos retornan al átomo absorbedor contribuyendo de esta forma a la señal EXAFS (observar la Fig. 3.11(b)). Estas configuraciones se denominan caminos de dispersión. Un camino de dispersión simple está compuesto por una capa de átomos. La degeneración de un solo camino de dispersión es el número de coordinación de esa capa. La degeneración de un camino de dispersión múltiple es el número de caminos equivalentes. En la Fig. 3.11(b) se muestra dos caminos de dispersión simple con una degeneración de cuatro cada uno y un camino

de dispersión múltiple triangular con una degeneración de 8.

3.3.3. Procedimiento experimental EXAFS

Todas las medidas EXAFS de las muestras estudiadas en la presente tesis fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), el cual se encuentra localizado en la ciudad de Campinas del Estado de Sao Paulo, Brasil[72]. La línea EXAFS utilizó un monocromador de Si (111), dos cámaras de ionización como detectores y una rendija de entrada de 1 mm. Esto



Figura 3.12: La imagen muestra el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil. Foto del anillo de almacenamiento de electrones.

produce una resolución de cerca de 1.6 eV en el borde K_{α} del Ni (8333 eV) y 3.9 eV en el borde K_{α} del Fe (7112 eV). Todos los datos fueron tomados a temperatura ambiente en el modo de transmisión. Las medidas de las oscilaciones EXAFS se realizaron por encima de los bordes de K del Fe y Ni.

La Fig. 3.13 muestra esquema del montaje experimental utilizado para obtener los espectros de absorción de rayos X. La radiación proveniente del anillo de almacenamiento del sincrotrón atraviesa una ventana de Be para luego ser colimada por la rendija de entrada y luego es monocromada utilizando dos cristales de Si, para ser colimada nuevamente en la rendija de salida. A continuación se encuentra una primera cámara de ionización que permite determinar la intensidad de la radiación incidente sobre la muestra que se encuentra detrás. Una segunda cámara

de ionización, situada tras la muestra, provee información sobre la intensidad de la radiación luego de atravesar la muestra. Finalmente se coloca una muestra de referencia y otra cámara de ionización a modo de control.

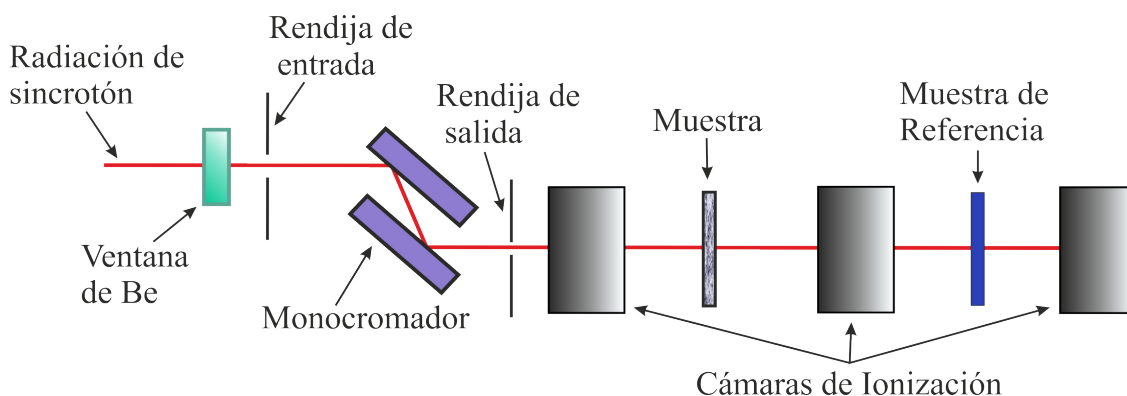


Figura 3.13: Esquema de la línea XAFS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS).

Ajustes de los espectros EXAFS

La información de los espectros EXAFS se obtuvieron de la parte oscilatoria del coeficiente de absorción situadas por arriba de los bordes de absorción, en este caso, del borde K del Fe y Ni, el cual es representado por $\chi(k)$ en el espacio k .

El proceso de tratamiento y ajuste de datos se encuentra esquematizado en la Fig. 3.14. El procedimiento de la sustracción de la línea de fondo (*background*) y la extracción de los datos se realizaron haciendo uso del programa *Athena*⁷[73], en la cual se incluye el alineamiento de la energía de absorción, conversión al espacio k , la extracción de los datos $\chi(k)$, y la conversión $\chi(k)$ del espacio k al espacio real $\chi(R)$ usando la transformada de Fourier. En resumen, *Athena* es un programa de gran utilidad gráfica interactiva para el procesamiento de datos EXAFS.

Después de optimizar el conjunto de datos y la extracción estructural EXAFS; el proceso de ajuste de los espectros EXAFS fue realizado con el programa *Artemis*, usando calculos teóricos obtenidos a través del programa *FEFF*⁸[74]. Esto permite que los datos calculados por *FEFF* son descritos como una suma de uno o mas caminos de dispersión. Entonces, cada uno de los caminos de dispersión deben ser evaluados con la ecuación EXAFS, es decir, se debe ingresar los parámetros N , S_0^2 , E_0 , ΔR y σ^2 para cada uno de los caminos de dispersión incluidos en el ajuste. En el programa *Artemis* se encuentra incluido el programa *ATOMS*[75], el cual es una herramienta útil para convertir datos cristalográficos en formatos apropiados para el programa *FEFF*.

⁷La siguiente dirección contiene los manuales de los programas *Athena* y *Artemis*: <http://bruceravel.github.io/demeter/>

⁸Mayor información del programa *FEFF* se encuentra disponible en la dirección electrónica: <http://www.fefferproject.org/fefferproject-feff-xafsdataanalysis.html>

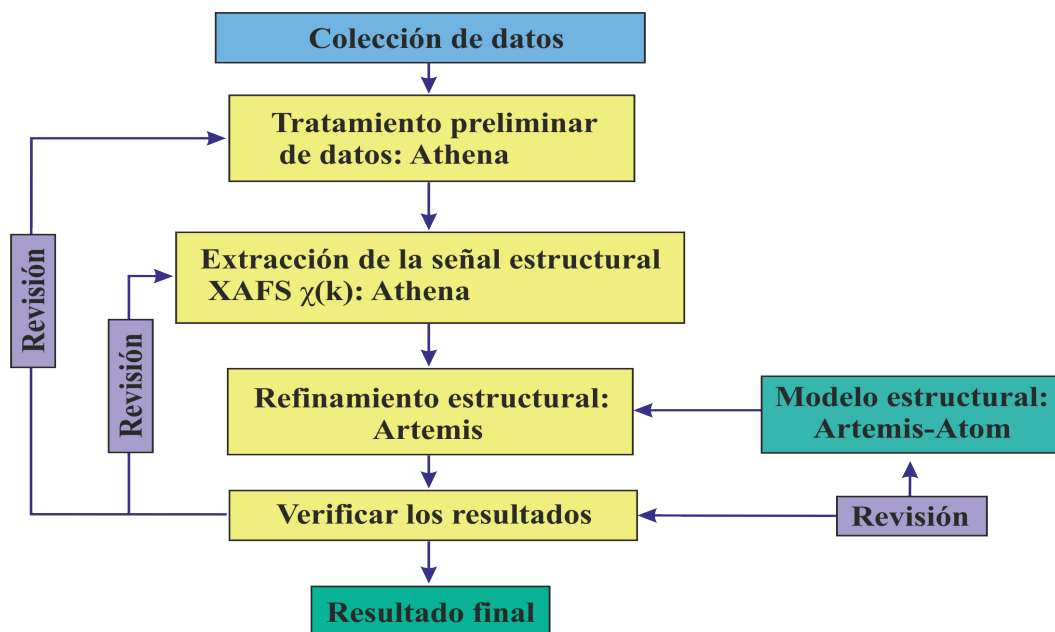


Figura 3.14: Esquema de bloques del análisis de los espectros EXAFS.

Capítulo 4

Procedimientos experimentales

En este capítulo se presentan los principales fundamentos de la técnica de la mecano-síntesis. Así también, los mecanismos de la mecano-síntesis, los principales tipos de molinos, la preparación de las muestras precursoras Fe-Ni y las aleaciones nanoestructuradas Fe-Ni-Zr-B por mecano-síntesis.

4.1. Mecano-síntesis

La mecano-síntesis¹ (MS) es una técnica que permite sintetizar una amplia variedad de materiales en equilibrio y alejado del equilibrio termodinámico a temperatura ambiente a partir de una mezcla de polvos metálicos elementales o aleaciones previamente preparadas. Esta técnica tiene su origen en los laboratorios de la International Nickel Company (INCO) como parte de un programa para producir super aleaciones reforzadas basadas en Ni por dispersión de óxidos, con el objetivo de ser aplicados en turbinas de gas y otros productos resistentes al calor[11]. En 1970 J. Benjamin y colaboradores[76] implementó la técnica de mecano-síntesis, tal como es conocida actualmente, para mejorar las propiedades de los componentes del material combinando óxidos refractarios en super aleaciones basadas en Fe y Ni.

El proceso de mecano-síntesis se caracteriza por la colisión entre las herramientas de molido y del cual resulta la fragmentación y coalescencia de los polvos. Una colisión toma lugar sobre un rango de ángulos de impacto y ésta característica geométrica tiene un importante efecto sobre la tendencia relativa para la fragmentación y coalescencia. Existen varias posibles geometrías para tales colisiones, pero la observación más probables en los tres principales equipos de molido se muestra en la Fig. 4.1, tal como se indica en la parte superior de la figura.

La mecano-síntesis es un proceso complejo y por lo tanto implica la optimización de un número de variables para alcanzar la fase y/o microestructura deseada. Los principales parámetros importantes que afecta el producto final son: el tipo de molino; el tipo y tamaño de contenedor, el tamaño de la distribución de los medios de molido, la relación entre el peso de bolas y

¹Reproducido de la tesis de licenciatura: Estudio de las fases amorfas y nanocristalinas del sistema Fe₂Zr obtenidas por técnicas de mecano síntesis[62].

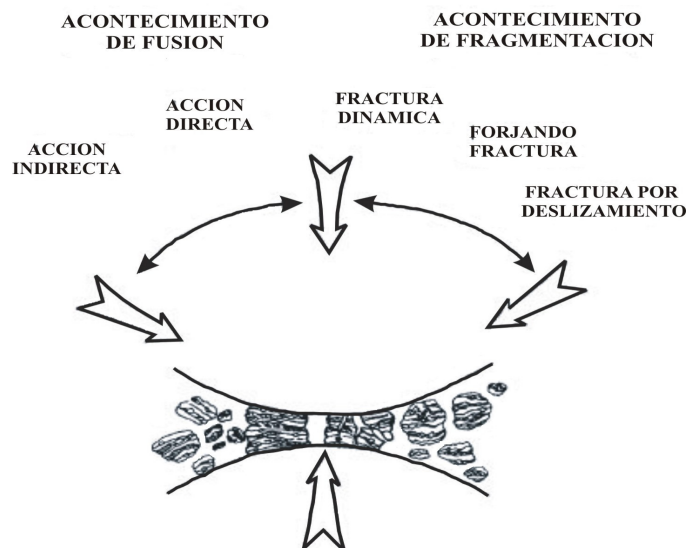


Figura 4.1: La ilustración esquematiza la fragmentación repetitiva y proceso de fusión característicos de la MS.

muestra, la velocidad, el tiempo, la atmósfera y la temperatura de molido.

En la mecano-síntesis aparece dos técnicas de sintetizar aleaciones nanoestructuradas que dependiendo de la composición de la muestra inicial reciben los nombres de Aleación Mecánica (AM), cuando los elementos son dos o más polvos metálicos elementales y Molido Mecánico (MM), si el componente inicial, es una aleación homogénea previamente sintetizado (generalmente muestra intermetálica), a esta última técnica también se le conoce como *Mechanical Grinding*²

El término de mecano-síntesis es conocida en la terminología científico-técnica con diversos nombres (en inglés), tales como: *mechanical alloying*, *mechanical milling*, *mechanical grinding*, *mechanical attrition*, *mechano-synthesis*, dentro las más comunes.

Mecanismo de la mecano-síntesis

El mecanismo de mezcla de los componentes iniciales por mecano-síntesis, es seguido en un molino mecánico de bolas en el cual las partículas de polvo son repetidamente aplastadas, deformadas plásticamente, soldadas en frío, fracturadas por la colisión a altas energías entre bolas o las bolas y la pared del contenedor, dentro del cual se realiza la aleación. La evolución microestructural y morfológica que ocurre durante el proceso de mecano-síntesis depende del sistemas de mezcla que se desea realizar; esto es: dúctil/dúctil, dúctil/frágil ó frágil/frágil. La descripción

²En la literatura en inglés *Aleación Mecánica* es más conocida como *Mechanical Alloying* y *Molido Mecánico* como *Mechanical Milling* o *Mechanical Grinding*.

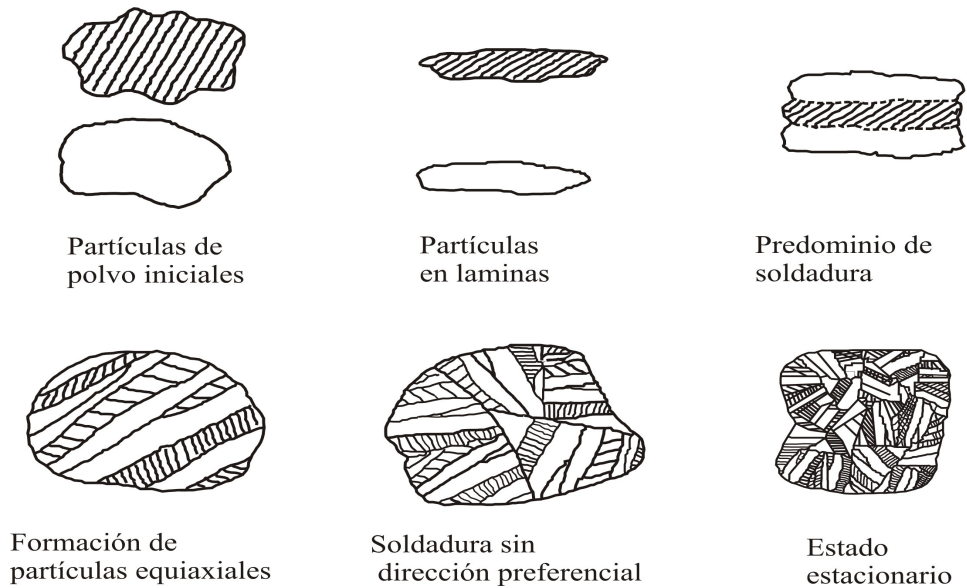


Figura 4.2: Las partículas de polvos metálicos iniciales y los cinco niveles de la mecano-síntesis como es descrito por J.S. Benjamin y T.E. Volin, la imagen es tomada del reporte de J.S. Benjamin[77].

más completa ha sido observada en el sistema dúctil/dúctil por J.S. Benjamin y T.E. Volin[77], basada en la observación microestructural y morfológica del sistema Fe-Cr. Ellos dividen el proceso en cinco intervalos de tiempo, como se observa esquemáticamente en la figura 4.2.

1. Periodo de partículas en láminas.- El primer nivel comprende la mezcla, deformación plástica, fracturamiento y soldadura de las partículas de polvo. En este nivel se desarrolla láminas finas mezcladas con partículas de polvos metálicos iniciales. Al final de este periodo un incremento del número de partículas de compuestos con diferentes ingredientes son arreglados en láminas paralelas.
2. Periodo del predominio de la soldadura.- Durante este periodo hay un incremento de la cantidad de partículas grandes mientras las partículas finas en una fracción mayor permanecen inalteradas. Las partículas grandes están compuestas de estructura de múltiples láminas, como escamas direccionadas o equiaxiales. En esta etapa predomina la soldadura entre láminas.
3. Periodo de formación de partículas equiaxiales.- En esta etapa se observa una disminución de la cantidad de partículas en forma de escama con una tendencia hacia la formación de partículas equiaxiales más pequeñas, lo cual es explicado por el decrecimiento de la ductilidad de partículas finas y es relacionado a la dureza alcanzada.
4. Periodo de inicio de la orientación aleatoria de la soldadura.- En este periodo, existe un incremento de la dureza de los materiales y el predominio de soldadura de láminas finas

de menor tamaño sin una dirección determinada o equiaxial.

5. Periodo de estado estable.- Se caracteriza por el predominio homogéneo del tamaño de partículas finas.

Durante la mecano-síntesis se introducen defectos tales como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento etc., que mejora la difusión de los elementos solutos en la matriz. Además, el ligero aumento de la temperatura del material durante la molienda ayuda también al proceso de difusión.

Tipos de molinos

1. Molino de agitación SPEX

El molino de agitación SPEX observado en la figura 4.3 (a), tiene una capacidad de aproximadamente 10 gr de muestras de molido al mismo tiempo. Este modelo es el más común de los molinos usados en los laboratorios de investigación para preparación de diferentes aleaciones y también es denominado de alta energía. Este molino tiene un contenedor (observar la figura 4.3 (b)) dentro del cual se ingresa los elementos a alear y las herramientas de molido. El contenedor se encuentra fijo en el brazo del molino con una abrazadera. Movimientos con energía de idas y vueltas de varios miles de veces por minuto y la agitación de las idas y vueltas se combinan con los movimientos laterales de los extremos del vial. En cada movimiento del vial, las esferas de acero endurecido (o otros materiales de alta dureza) impactan unas contra las otras y las paredes del vial, de tal forma que realizan la mezcla y la síntesis al mismo tiempo.

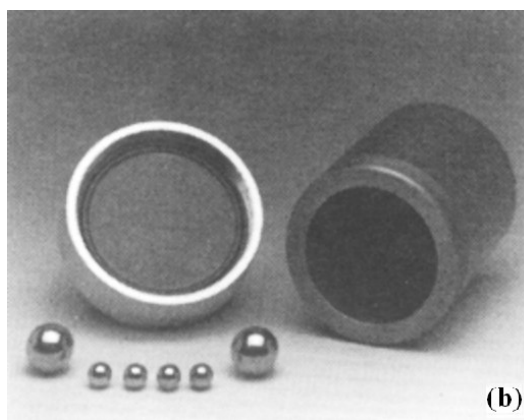


Figura 4.3: a) Molino tipo SPEX 8000. b) Herramientas de molido.

2. Molino Planetario

El sistema de molido Planetario permite el desarrollo de mayor cantidad de muestras del molino SPEX. El nombre de molino planetario hace referencia al movimiento de los contenedores (vials) que se encuentran sobre un disco que rotan sobre un eje. La fuerza centrífuga producida por los contenedores que rotan alrededor de sus propios ejes y el producido por

el disco giratorio, actúan sobre los viales que contiene los materiales a moler y bolas del molino (mirar la Fig. 4.4(a)). Si los contenedores y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, entonces las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones opuestas. Esto hace que las bolas de molienda se muevan en el interior del contenedor y por el material que se está moliendo. Las bolas de molienda salen disparadas viajando libremente a través de la cámara interna del vial colisionando con la pared interna del vial y entre sí, intensificando considerablemente la colisión. Una característica de estos molinos es que a pesar de tener una velocidad lineal de las bolas es mayor que en los molinos SPEX, la frecuencia de las colisiones es mucho menor que en los molinos SPEX. Por tanto, en comparación con los molinos de SPEX, el *Fritsch Pulverisette* es considerado como molino de baja energía.

3. Molino Attritor

El molino Attritor de modelo convencional consiste de un tambor giratorio horizontal conteniendo una serie de barras impulsoras en forma de cruz (mirar la Fig. 4.4(b)) dentro del cual se coloca bolas pequeñas de acero. Un potente motor rota las barras impulsoras las cuales a su vez agitan las bolas de acero dentro del tambor. A medida que el tambor gira las bolas interactúan con los polvos metálicos elementales que están siendo procesados. Las partículas de polvos metálicos se someten a diversas fuerzas, tales como de colisión, de rotación, dislocación y cizalla. Esto provoca la reducción del tamaño de las partículas de polvo debido a las colisiones entre bolas, entre bolas y las paredes del recipiente, entre las bolas, el eje del agitador y las barras impulsoras. Por lo tanto, se puede alcanzar fácilmente una aleación de polvos finos en el rango de los micrómetros. La efectividad de la molienda aumenta con la velocidad de rotación del tambor. La velocidad de molienda en los molinos Attritor es mucho menor que en los molinos Planetarios y SPEX, por lo tanto, la energía de la molienda en los molinos Attritor es baja.

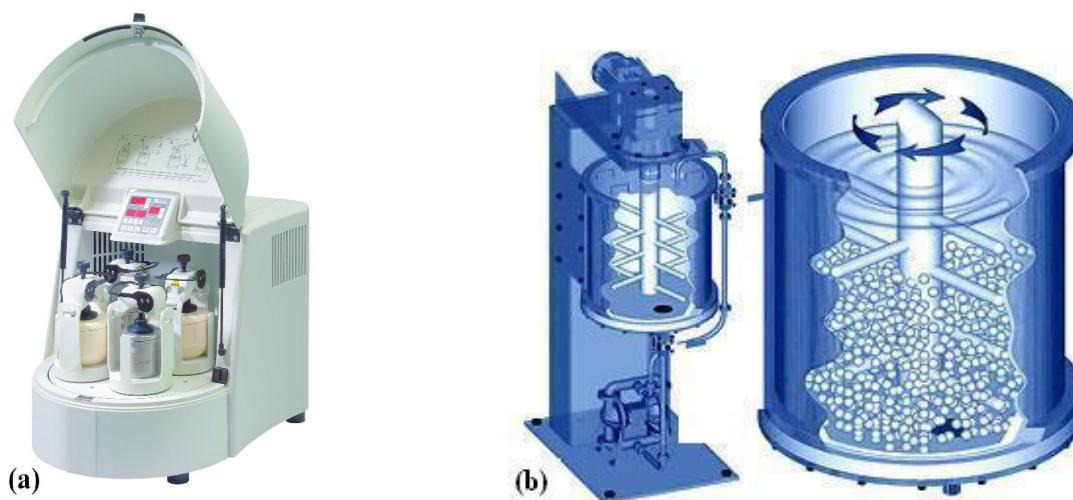


Figura 4.4: (a) Molino tipo Planetario convencional *Fritsch Pulverisette* 5 de cuatro estaciones de molido. (b) Molino Attritor estándar.

4.2. Preparación de muestras

En esta sección se describe la preparación de las muestras en dos niveles. El primer nivel esta relacionada a la preparación de las muestras precursoras $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ y $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. En el segundo nivel se describe la síntesis de las aleaciones $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Además, se hace una descripción de la preparación de la muestra de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.

4.2.1. Síntesis de aleaciones precursoras

La preparación de las muestras precursoras en las composiciones nominales $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ y $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ se inicia a partir de polvos metálicos de hierro y níquel con alta pureza (99.97 % para el Fe y 99.95 % para el Ni)³; y el tamaño de partículas son del orden de los micrones ($\sim 10 \mu\text{m}$ para el Fe y $\sim 40 \mu\text{m}$ para el Ni). La preparación de los precursores $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ y $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ se inicia colocando los polvos elementales en el contenedor (vial) dentro de un ambiente de gas inerte (argón) y para ello se hace uso de la caja de guantes observada en la Fig. 4.5 de acuerdo a la masa obtenida de la relación:

$$m_{Fe} = (x) \left[\frac{P_A(Fe)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.1)$$

$$m_{Ni} = (1 - x) \left[\frac{P_A(Ni)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.2)$$

donde: $x=0.5$ y 0.75 , $P_A(Fe)$ y $P_A(Ni)$ corresponde a los pesos atómicos del Fe y Ni, respectivamente. P_M es el peso molecular y m_T es la masa total de la muestra.

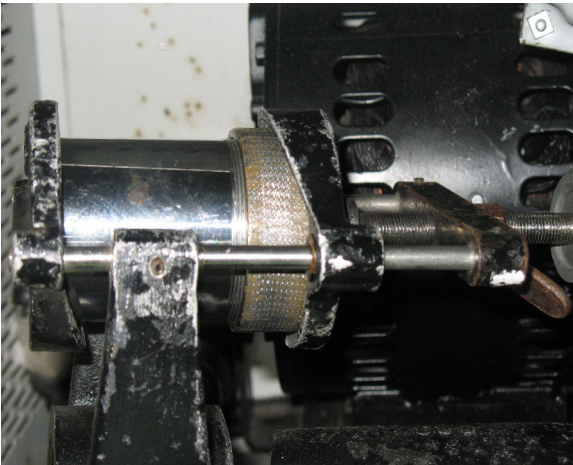


Figura 4.5: La imagen de la izquierda presenta el brazo del sistema vibratorio SPEX 8000, y en la derecha se aprecia la caja de guantes.

³Datos obtenidos de las empresas de suministros químicos.

Tabla 4.1: Datos de los polvos elementales usados en la preparación de las tres aleaciones.

Elemento	Estructura	Radio atómico (Å)	Punto de fusión (K)	Peso atómico	Pureza (%)	Tamaño de partícula (μm)
Fe	BCC	1.26	1811	55.845	99.95	<10
Ni	FCC	1.24	1728	58.6934	99.97	<44
Zr	HCP	1.60	2127	91.224	99.99	
B		0.98	2350	10.811	99.99	

Los elementos son pesados en una balanza electrónica con error de precisión ± 0.005 mg. La relación entre peso de bolas de acero y muestra a procesar es de 8:1. El proceso consiste de 30 minutos de molido y 10 minutos de pausa o tiempo de enfriamiento, para evitar el calentamiento del contenedor producido por el trabajo de molido de las bolas.

4.2.2. Síntesis de las aleaciones Fe-Ni-Zr-B

El segundo nivel se preparan las aleaciones $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ a partir de sus respectivas muestras precursoras ($\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ y $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ molidas por 30 h y caracterizados por DRX y EMT) y la adición de polvos elementales de Zr y B. La preparación se inicia con la obtención de la masa de cada uno de los componentes de acuerdo a la siguientes ecuaciones:

$$m_{\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}} = (90) \left[\frac{P_A(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})}{P_M} \right] m_T, \quad (4.3)$$

$$m_{\text{Zr}} = (7) \left[\frac{P_A(\text{Zr})}{P_M} \right] m_T, \quad (4.4)$$

$$m_B = (3) \left[\frac{P_A(B)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.5)$$

donde m_T es la masa total de la muestra a preparar, $P_A(\text{Zr})$ $P_A(B)$ corresponde a los pesos atómicos de Zr y el B, respectivamente y P_M es el peso molecular de la muestra. La muestra precursora y los polvos elementales son ingresados en un contenedor dentro de un ambiente de un gas inerte. La relación de peso de muestra y bolas de acero es de 1:8. La evolución del proceso es monitoreado por DRX y EMT para diferentes tiempos de molido. En la Tabla 4.2 se observa las diferentes tiempos de mecano-síntesis.

4.2.3. Síntesis de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

La síntesis de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ se realiza a partir de polvos elementales de alta pureza cuyas características se encuentran especificados en la Tabla 4.2. El proceso se inicia con la selección

de la cantidad de masa de cada uno de los componentes de acuerdo a la relación:

$$m_{Fe} = (90) \left[\frac{P_A(Fe)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.6)$$

$$m_{Zr} = (7) \left[\frac{P_A(Zr)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.7)$$

$$m_B = (3) \left[\frac{P_A(B)}{P_M} \right] m_T, \quad (4.8)$$

donde m_T es la masa total de la muestra a preparar, $P_A(Fe)$, $P_A(Zr)$ y $P_A(B)$ representa los pesos atómicos de Fe, Zr y B, respectivamente. P_M es el peso molecular de la muestra total. Luego de obtener la masa necesaria de cada uno de los polvos elementales y las bolas de acero inoxidable de 1/2 pulgada de diámetro (la relación de en peso de bolas de acero y muestras es 8:1) son ingresados en el contenedor. El procedimiento es realizado en un ambiente de gas inerte, a fin de evitar la contaminación de la muestra. Se retira el contenedor de la caja de guantes y luego es colocado en el brazo del molino SPEX 8000. El procedimiento de molido es de 30 minutos de molido y 10 minutos de pausa. Se retira pequeñas cantidades de muestra (~ 30 mg) para determinados tiempos de molido (indicados con una \times en la Tabla 4.2), a fin de analizar la evolución de la reacción de estado sólido en la aleación.

La Tabla 4.2 presenta las tres aleaciones preparadas por mecano-síntesis a partir de polvos elementales. El tiempo de molienda de cada una de las muestras es de 30 h. Las muestras fueron analizadas por DRX y EMT. Los tiempos de mecano-síntesis se encuentran indicados con una \times en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Relación de muestras obtenidas por mecano-síntesis. La \times indica los tiempos de molienda en que las muestras fueron analizadas por DRX y EMT.

Muestra	Tiempo de molido (h)								
	0	1	3	6	9	15	21	25	30
$Fe_{90}Zr_7B_3$	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times
$(Fe_{0.75}Ni_{0.25})_{90}Zr_7B_3$	\times	\times		\times	\times	\times	\times	\times	\times
$(Fe_{0.50}Ni_{0.50})_{90}Zr_7B_3$	\times	\times	\times		\times	\times	\times		\times

Capítulo 5

Discusión y Resultados

Con la finalidad de establecer las características estructurales y microestructurales, en este capítulo se presentan los resultados de los análisis por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe ; tanto, de las muestras precursoras ($\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ y $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$) como de las aleaciones nanoestructuradas $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $n\text{-(Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $n\text{-(Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Asimismo, esta información es correlacionada con los análisis por absorción de rayos X (EXAFS) a fin de establecer un modelo de orden local.

5.1. Muestras precursoras

5.1.1. Aleación de $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$

En las figuras 5.1(b) y 5.1(c) se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ molidos por 25 y 30 h, respectivamente. Los picos en los dos difractogramas se encuentran en las mismas posiciones angulares de los picos del $\alpha\text{-Fe}$; tal como se puede contrastar con el patrón DRX de la Fig 5.1(a) correspondiente a una mezcla simple de polvos elementales de Fe y Ni de alta pureza. Sin embargo, para un mejor ajuste de los difractogramas se consideró la presencia de la fase $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC con desorden químico (observar el archivo ICSD 103562), conocida como estructura *Kamacite*, frecuentemente encontrada en meteoritos[78]. Asimismo, esta composición se encuentra en los diagramas de fases de Fe-Ni reportados en la literatura[79, 80], específicamente en la región de alto contenido de hierro ($> 92\%$ at. de Fe).

Los patrones de DRX muestran la disminución de las intensidades y el ensanchamiento del ancho de los perfiles de difracción. Este efecto normalmente es asociado al refinamiento de las regiones de microdominios cristalinos coherentes (cristalitos) y el aumento de la microtensión interna en aleaciones producidas por mecano-síntesis. Cabe mencionar que esta fase es obtenida en forma similar por L. Hong y B. Fultz[81] (en la aleación $\text{Fe}_{91}\text{Ni}_9$ preparado por aleación mecánica durante 24 h) y Y. Abdu y colaboradores[82] (en el sistema $\text{Fe}_{79}\text{Ni}_{21}$ molido por 5 h) en un molino de alta energía SPEX 8000. Mientras que Djekoun y colaboradores[83] obtienen la

misma fase usando (en el sistema $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ molido por 12 h) un molino de alta energía modelo planetario tipo *Fritsch (Pulvérisette P7)*. Los picos cristalográficos relacionados al Ni no son observados en los patrones de DRX debido a la destrucción de la estructura FCC del Ni causado por la difusión del Ni en la red del Fe; además, por el mayor número de planos de deslizamiento que tiene la estructura FCC con relación a la estructura BCC. Esto podría ser una evidencia que los átomos de Ni en la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ se han incorporado en los sitios de la estructura BCC del Fe. Similar resultado es observado en el trabajo reportado por A. Djekoun y colaboradores[83] para la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ producidas por aleación mecánica.

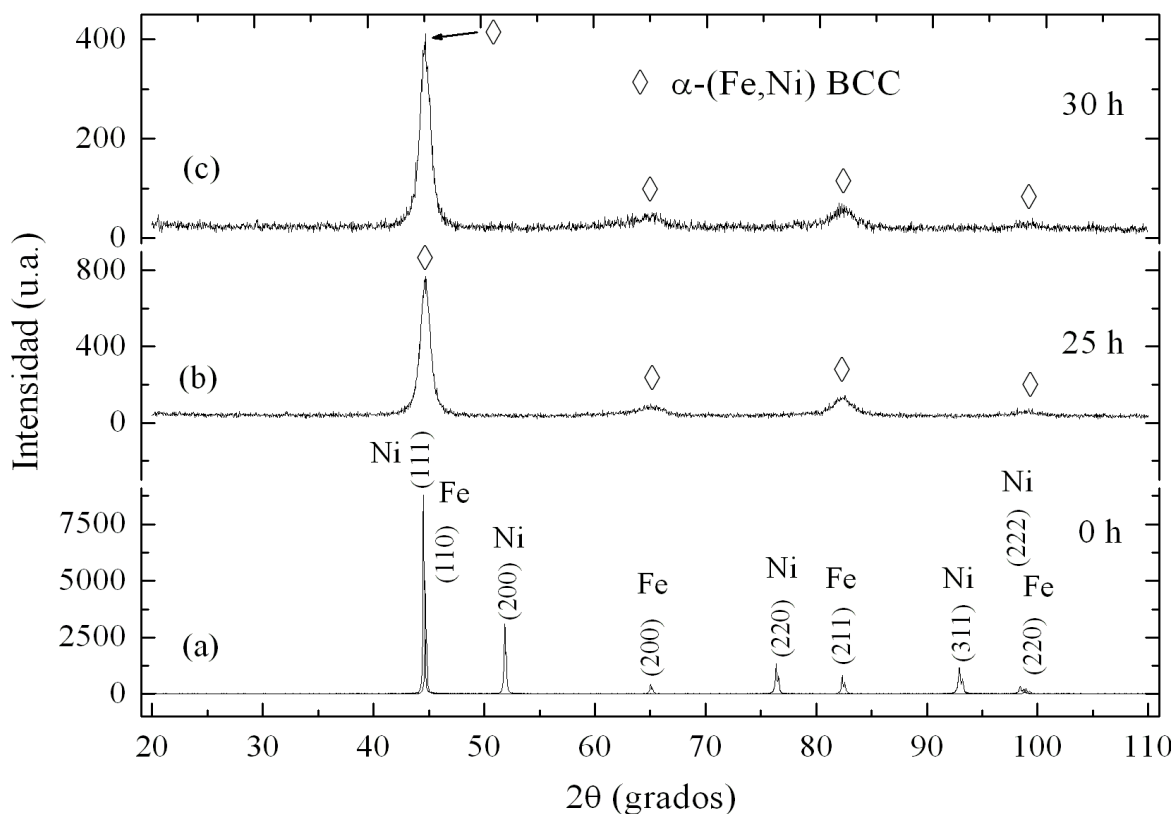


Figura 5.1: Difractogramas de rayos X de la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$: (a) sin moler (mezcla simple de polvos de Fe y Ni), (b) a 25 y (c) 30 h de mecano-síntesis.

Los parámetros estructurales y microestructurales de cada una de las fase presentes en las muestras de $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ de 25 y 30 h de molido son obtenidos mediante el método de refinamiento Rietveld[57], usando el programa Topas[61]. Los parámetros estructurales y microestructurales resultantes del refinamiento se encuentran descritos en la Tabla 5.1.

El modelo seleccionado para el refinamiento de los DRX permite determinar que la muestra se encuentra constituida de dos fase: $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni) BCC}$. En la Fig. 5.2 se muestra el resultado del refinamiento del patrón de DRX relacionada a la muestra de 30 h de mecano-síntesis. En la

figura se observa la convolución de las fases α -Fe (color azul) y α -(Fe,Ni) (color verde) BCC. La presencia de la fase α -Fe corresponde al remanente que no interviene en el proceso de reacción de estado sólido durante el proceso de molido. Asimismo, la Fig. 5.2 muestra a la fase α -Fe a través del perfil de la función Voigt[61] ubicado, claramente, dentro del pico principal (110) representado por la línea continua de color azul.

En el perfil de línea de la fase con desorden químico α -(Fe,Ni) BCC consideran las posiciones angulares de los planos cristalográficos de una estructura relacionado al α -Fe, donde los sitios cristalográficos de Fe son reemplazados por átomos de níquel constituyendo la fase α -(Fe,Ni)BCC. Para el refinamiento de esta fase se usó el grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ y el parámetro de red del α -Fe. Además, se detalla que los sitios de Wyckoff $2a$ del Fe son reemplazados por átomos de Ni con una ocupancia (O_{cp}) de 0.92 y 0.95 para las muestras de 25 y 30 h, respectivamente. Este último resultado se encuentra en conformidad a los resultados experimentales obtenidos por L. Hong y B. Fultz[81] y por cálculos teóricos realizados por E. Lima y V. Drago[84] en la cual reportan que la fase α -(Fe,Ni) BCC se encuentran en las regiones de altos contenido de Fe (> 90 % at.). Los resultados del parámetro de red demuestran que los valores de la fase α -(Fe,Ni) ($2.87(1)$ Å)

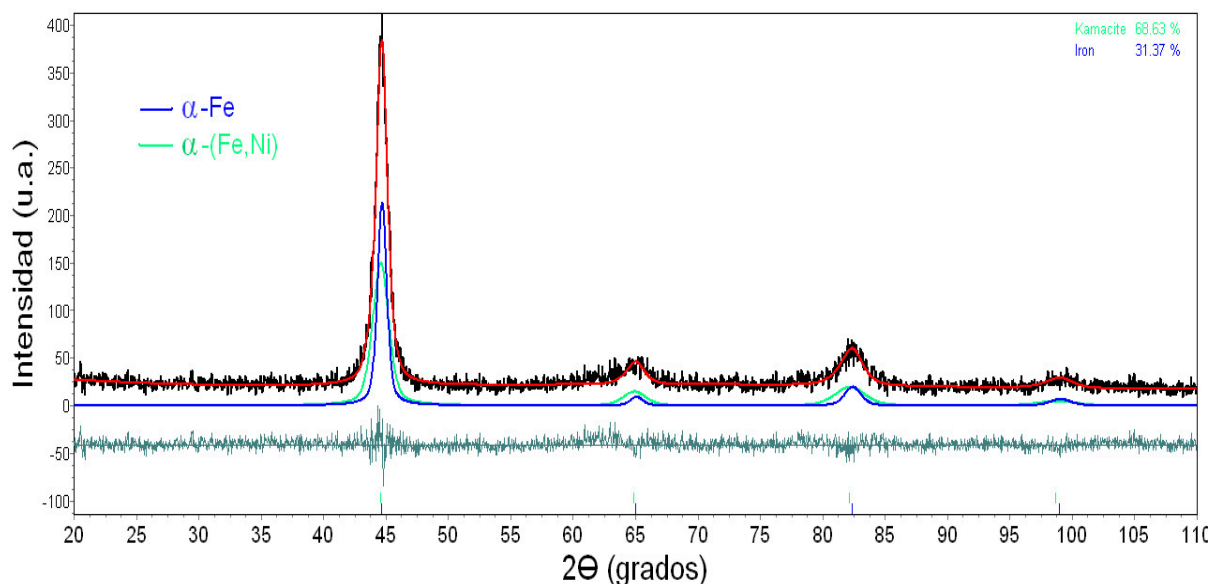


Figura 5.2: Resultado del refinamiento Rietveld del DRX de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 30 horas de mecano-síntesis. Se observa los datos experimentales en puntos negros, la línea calculada de color rojo y la diferencia de las dos líneas (color verde oscuro). Dentro del pico (110) se puede apreciar la supeposición de las líneas relacionadas al α -Fe (color azul) y a la fase α -(Fe,Ni)BCC (color verde).

es ligeramente mayor al del α -Fe ($2.86(1)$ Å) para la muestra de 30 h, como se puede observar en la Tabla 5.1. Los porcentaje de participación de cada fase y los valores de la calidad del ajuste (G.O.F.) se muestran en la Tabla 5.1. Los valores de los criterios de ajuste obtenidos del refinamiento del DRX de la muestra $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ de 30 h son: $R_{\text{wp}}=18.97$ (residuo del patrón pesado)

y $R_p=14.30$ (el valor esperado).

Tabla 5.1: Resultados del refinamiento Rietveld de los DRX de la aleación $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$ producidos por mecano-síntesis para 25 y 30 h de molido. Tiempo de molido (t_{MS}), grupo espacial (G.E.), parámetro de red (a), tamaño del microdominio cristalino coherente ($\langle D \rangle$), microtensión interna (rms), porcentaje de participación de cada fase (x_f) y calidad del ajuste (G.O.F.).

t_{MS} (h)	Fase	G.E.	Átomo	Sitio	O_{cp}	a (Å)	$\langle D \rangle$ (nm)	rms (%)	x_f (%)	G.O.F.
25	α -Fe	$Im\bar{3}m$	Fe	2a	1	2.86(1)	27(9)	0.41(4)	34(3)	1.02
	α -(Fe,Ni) BCC	$Im\bar{3}m$	Fe Ni	2a 2a	0.92 0.08	2.87(1)	16(6)	0.69(4)	66(4)	
30	α -Fe	$Im\bar{3}m$	Fe	2a	1	2.86(1)	22(8)	0.35(7)	31(3)	1.04
	α -(Fe,Ni) BCC	$Im\bar{3}m$	Fe Ni	2a 2a	0.95 0.05	2.87(1)	14(3)	0.68(10)	69(3)	

Las Fig. 5.3(a) y 5.3(b) muestran los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de transmisión de la aleación $Fe_{75}Ni_{25}$ molida por 30 y 25 h, respectivamente. El ancho de línea (Γ) en los sextetos es mucho mayor que el ancho línea del α -Fe usado en la calibración, indicando la modificación de la topología de los entornos locales en los átomos de Fe. Además, en los EMT los anchos de las líneas 1 y 6 son mayores que los correspondientes a las líneas internas (líneas 2, 3, 4 y 5), esta característica es típica en aleaciones desordenadas[18, 85].

Los espectros fueron ajustados con: dos sitios cristalinos magnéticos relacionados a las fase α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC; un sitio cristalino no magnético denominado γ -(Fe,Ni)p y una distribución de campos hiperfinos magnéticos de 40 sitios no equivalentes asignados a la fase denominada s -(Fe,Ni) no observada en los DRX.

El primer sitio magnético relacionado al α -Fe está asociado a la fase cristalina de dimensiones nanométricas de Fe remanente del proceso de mecano-síntesis. Asimismo, los parámetros Mössbauer están en concordancia con los reportados por C. Violet[86] ($B_{hf}=33.01(1)$ T y $\delta=0.001(3)$ mm/s).

El segundo sitio magnético es asignado a la fase desordenada químicamente, α -(Fe,Ni) BCC, en acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de los DRX correspondientes. Para esta fase, la sustitución de átomos de Ni en la red del α -Fe incrementa el campo magnético hiperfino en aproximadamente 1.5 T. Los valores del $\langle B_{hf} \rangle$ obtenidos ($B_{hf}=34.4(2)$ y $B_{hf}=34.4(3)$ T para 25 y 30 h, respectivamente) para esta fase son similares a los reportados por Abdu y colaboradores[82] ($B_{hf} \sim 34$ T) para la aleación $Fe_{79}Ni_{21}$ preparada por mecano-síntesis. Es más, los resultados del trabajo experimental y teórico desarrollado por E. Lima y V. Drago[84] en la composición de $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$ están de acuerdo a los resultados obtenidos para esta fase. El trabajo reportado por E. Lima comprende la comparación de espectros Mössbauer simulados y los obtenidos experimentalmente de la aleación $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$. El resultado determinó que los espectros Mössbauer simulados ajustan correctamente los espectros experimentales. Los espectros Mössbauer simula-

dos son obtenidos asumiendo un modelo basado en el método de distribución binomial, el cual reproduce el desorden químico en el sistema $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, para el cual se considera que la transición de alto espín hacia bajo espín en un átomo central de Fe es gobernado por el número de vecinos cercanos y próximos vecinos cercanos de átomos de Fe.

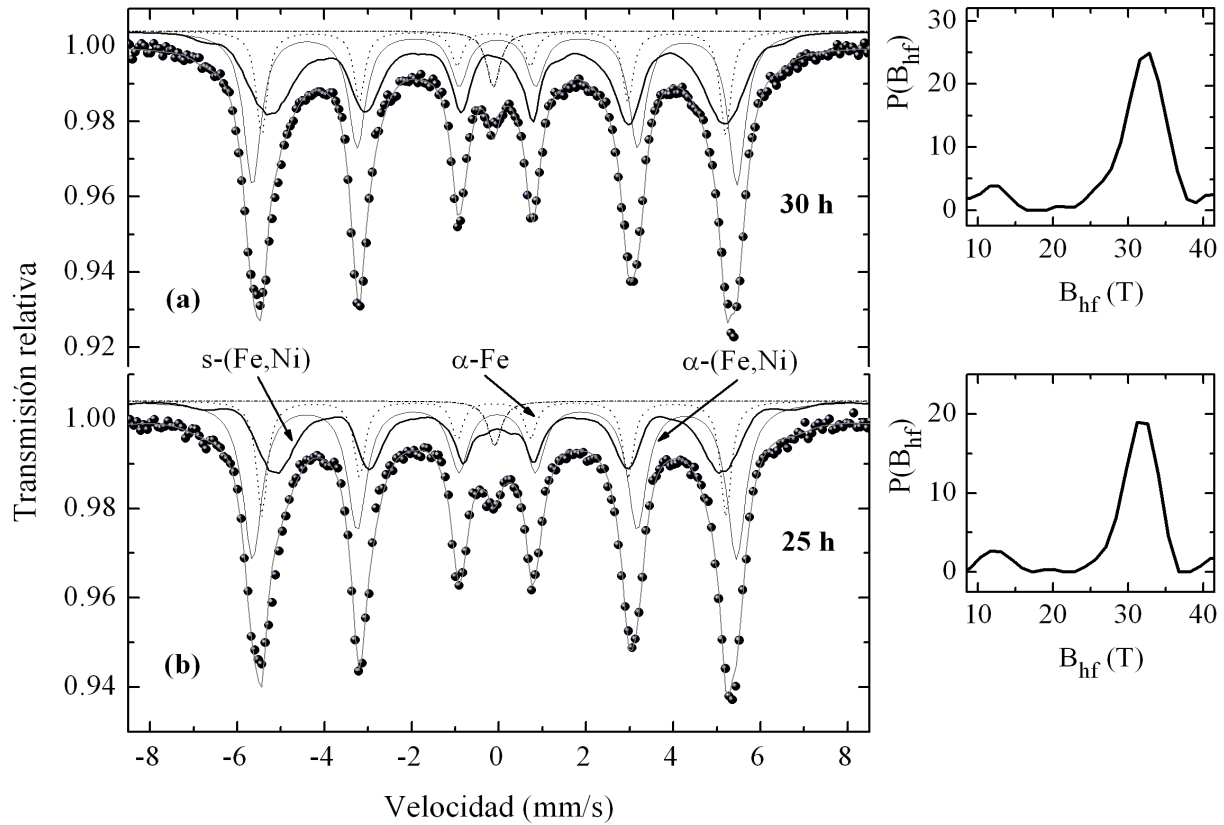


Figura 5.3: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 30 h de mecano-síntesis. Los espectros fueron ajustados con cuatro (04) sub-espectros: la fase $\alpha\text{-Fe}$, la fase $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC, la fase desordenada $s\text{-(Fe,Ni)}$ y la fase $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ (singlete). A la derecha de cada espectro se encuentra la distribución del B_{hf} de los sitios atribuidos la fase $s\text{-(Fe,Ni)}$.

El ajuste del tercer subespectro se realizó con una distribución de campos magnéticos hiperfinos atribuidos a una fase desordenada, $s\text{-(Fe,Ni)}$, no observada en los patrones de DRX. Los átomos componentes de esta fase no presentan ordenamiento de largo alcance, solo orden de corto alcance. Asumimos que, se encontrarían localizados en las interfaces de las estructuras ordenadas $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC. Las características de esta fase interfacial para aleaciones nanocritalinas es descrita por J.M. Greneche y A. Slawska-Waniewska[18] por la presencia de: (i) estructura atómica desordenada, (ii) comportamiento vidrio espín, y (iii) contenido químico diferente al sistema granular cristalino y a los remanentes amorfos.

Finalmente, se usó un singlete para ajustar el cuarto subespectro observado por la parte central de los espectros Mössbauer y fue relacionado a una fase paramagnética γ -(Fe,Ni)p, la cual usualmente coexiste con la fase ferromagnética γ -(Fe,Ni) FCC en aleaciones Fe-Ni. Esta característica es explicada por E. Lima y colaboradores[87] y R.B. Scorzelli[78]. Inclusive, Abdu y colaboradores[82] reporta la formación de esta fase en la aleación Fe₇₉Ni₂₁ obtenida por mecano-síntesis. Los parámetros Mössbauer resultados del ajuste se encuentran listados en la Tabla 5.2. El área relativa de los sub-espectros Mössbauer está relacionado al porcentaje de participación de cada fase en la aleación (x_f).

Tabla 5.2: Parámetros Mössbauer del ajuste de los espectros de absorción de la aleación Fe_{0.75}Ni_{0.25} obtenida por mecano-síntesis: tiempo de molido (t_{MS}), corrimiento isomérico (δ), corrimiento cuadrupolar (2ε), ancho a media altura (Γ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) y porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Muestra	t_{MS} (h)	Fase	δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	2ε (mm/s)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	x_f (%)
Fe _{0.75} Ni _{0.25}	25	α -Fe	0.001(3)	33.0(1)	0.29(1)			17(2)
		s -(Fe,Ni)	0.096(10)		0.36(1)		28(9)	36(2)
		α -(Fe,Ni)	0.049(5)	34.4(2)	0.38(3)	-0.06(1)		45(2)
		γ -(Fe,Ni)p	0.025(14)		0.31(3)			2(2)
Fe _{0.75} Ni _{0.25}	30	α -Fe	0.001(3)	33.0(1)	0.29(1)			15(2)
		s -(Fe,Ni)	0.118(30)		0.36(1)		29(8)	46(2)
		α -(Fe,Ni)	0.049(4)	34.4(3)	0.38(3)	-0.06(2)		36(2)
		γ -(Fe,Ni)p	0.025(8)		0.38(1)			3(2)

Los resultados de los análisis por DRX y EMT de la aleación Fe_{0.75}Ni_{0.25} a 30 h de mecano-síntesis se puede resumir de la siguiente forma (observar la simulación gráfica de la Fig 5.4):

- Una fase con orden estructural y químico atribuida al remanente α -Fe con tamaño de grano ~ 22 nm que representa ~ 15 % de la aleación.
- Una segunda fase que presenta orden estructural y desordenanda químicamente, representada por la fase α -(Fe,Ni) BCC con tamaño de grano ~ 14 nm y representa ~ 36 % de la aleación.
- La tercera región es representada por la fase denominada s -(Fe,Ni) que no presenta ordenamiento de largo alcance y estaría desordenada químicamente (representa el ~ 46 % del total de la muestra). No es observada por DRX y está formada básicamente por los distintos ambientes del átomo α -Fe producidos durante la severa deformación plástica del proceso de mecano-síntesis y es observada únicamente por EMT, a través de una distribución de B_{hf} que se extiende desde 10 hasta 40 T (observar la curva en el lado derecho del espectro

en la Fig. 5.3). Esta región no es observada en los DRX debido principalmente a representar a los átomos localizados en los contornos de grano o interfaces en los materiales nanocristalinos[88], el mismo que es descrito en el capítulo 2.

- Una cuarta región, también localizada en los contornos de grano o interfaces, está formada de aglomerados (*clusters*) relacionados a una fase paramagnética γ -(Fe,Ni)p; la cual es observada por EMT y no es detectada por DRX. Constituye aproximadamente el 3 % de la aleación.

La muestra final de la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 30 h de mecano-síntesis contiene dos fases magnéticas ordenadas (α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC) y dos fases desordenadas (s -(Fe,Ni) y γ -(Fe,Ni)p).

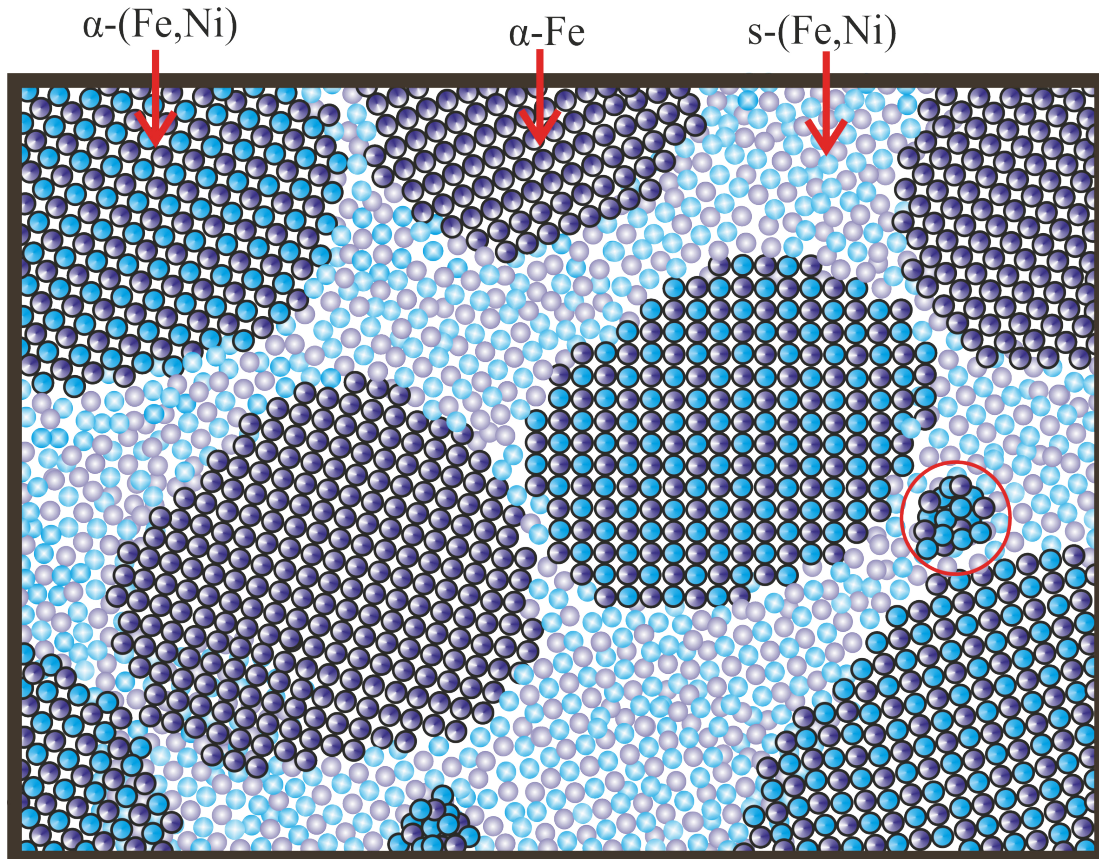


Figura 5.4: Representación gráfica de la microestructura granular de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. En el gráfico se encuentran señaladas tres fases: α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC y s -(Fe,Ni); y encerrado en un círculo de color rojo el aglomerado γ -(Fe,Ni)p.

5.1.2. Aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$

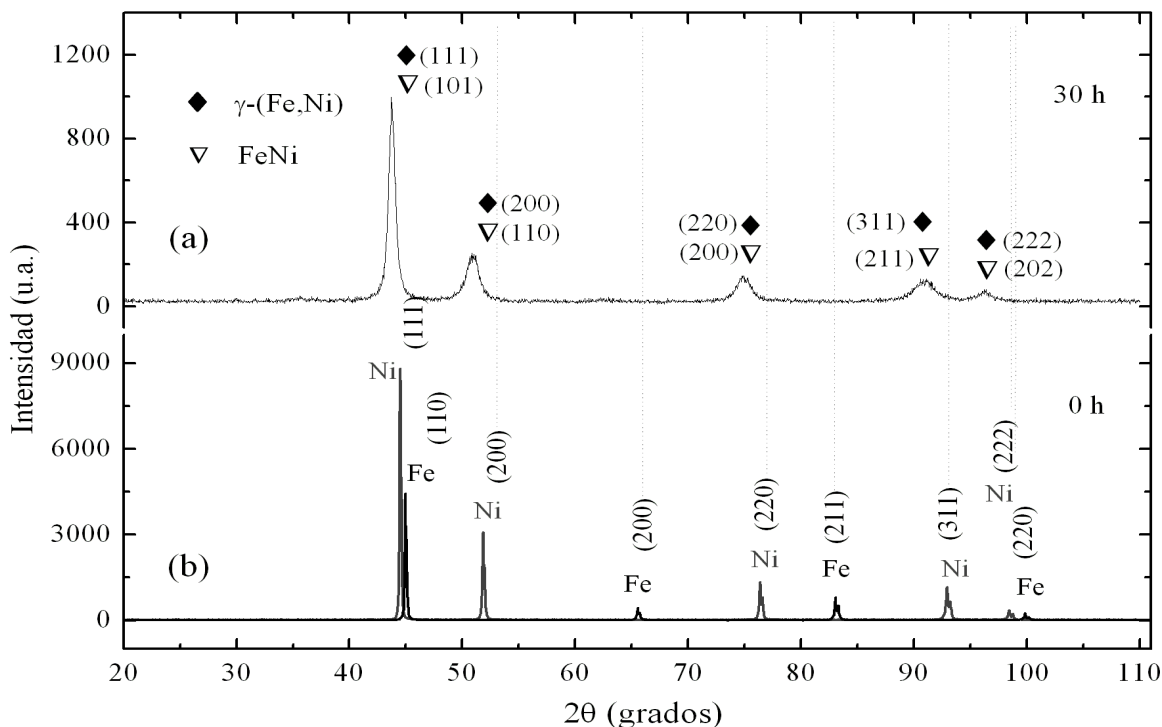


Figura 5.5: (a) DRX de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis. (b) DRX de una mezcla simple de polvos elementales de hierro y níquel.

Las Fig. 5.5(a) y 5.5(b) muestran los DRX de la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis y de una mezcla de polvos metálicos elementales de hierro y níquel en la misma composición estequiométrica etiquetado con 0 h, respectivamente. En el difractograma de la muestra $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis se observa nuevos picos ensanchados producto de la transformación inducida por la mecano-síntesis. Se observa que, los planos cristalográficos (200) y (211) correspondientes al $\alpha\text{-Fe}$ desaparecen y los picos correspondientes a los planos cristalográficos del Ni se corren levemente hacia ángulos menores.

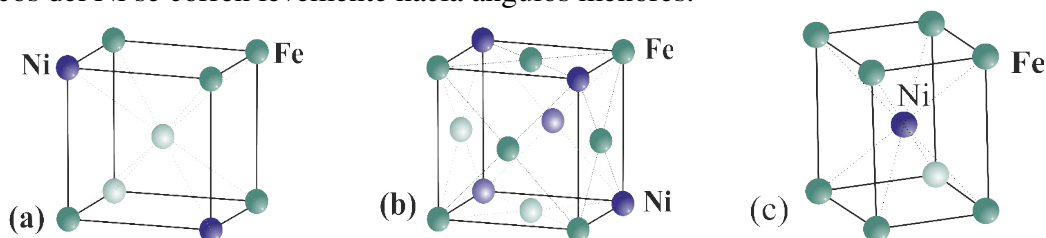


Figura 5.6: Estructuras con desorden químico (a) $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC y (b) $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ FCC; (c) Intermetálico FeNi tetragonal.

Esto muestra que los átomos de Fe se difunden en la red del Ni (observado también por A.Guittoum y colaboradores[89]) y como consecuencia se forma la fase químicamente desordenada γ -(Fe,Ni) FCC (observar en la Fig. 5.6(b)) y la fase intermetálica FeNi (Fig. 5.6(c)).

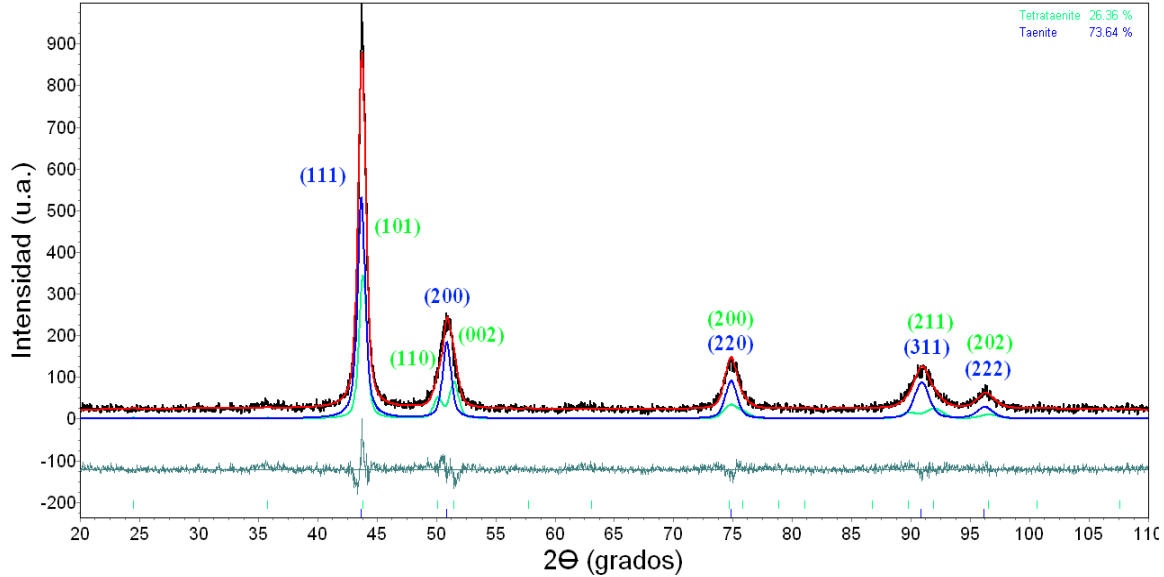


Figura 5.7: Perfil del refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis. Se indica las dos fases presentes en la aleación.

El refinamiento Rietveld del patrón DRX de polvos de la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de mecano-síntesis, obtenidos con el programa Topas es mostrado en la Fig. 5.7. En color negro se puede apreciar el difractograma obtenido experimentalmente, en color rojo el difractograma calculado con el modelo propuesto y en color verde oscuro la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. La Fig. 5.7 muestra que el DRX de la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ está compuesta de dos fases: la fase equiatómica FeNi tetragonal (línea de color verde) con grupo espacial $P4/mmm$ (123) y la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC (línea de color azul) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Asimismo, este patrón DRX muestra la superposición de los picos principales (111) de la fase γ -(Fe,Ni) FCC y el (101) de la fase FeNi dentro del pico de mayor intensidad ($2\theta \sim 43.72^\circ$ y con ancho a media altura de $\sim 0.65^\circ$) del difractograma de la muestra $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$. Los criterios de ajuste obtenidos en el refinamiento son: $R_{wp}=16.75$, $R_{exp}=14.80$ y $GOP=1.13$. Los resultados cuantitativos del refinamiento son presentados en la Tabla 5.3. Se puede observar que la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ de 30 h de mecano-síntesis está compuesta por el 19(3) % de la fase equiatómica FeNi y 81(3) % de la fase γ -(Fe,Ni). Los parámetros de red de la estructura FeNi son $a=2.50(1)$ Å y $c=3.64(1)$ Å. El tamaño de grano estimado del intermetálico FeNi (conocida con el nombre de tetraetaenite[90, 91]) es de 16(2) nm y la micro tensión interna (rms^1) es $\pm 0.05(12)$ %.

¹La microtensión interna en la literatura inglesa es: *root-mean-squared strain* $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Tabla 5.3: Resultados del refinamiento en la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ molida por 30 h. Parámetros estructurales de la fases FeNi y γ -(Fe,Ni): tamaño de grano ($\langle D \rangle$), microdeformación a nivel atómico (rms), las posiciones atómicas, ocupancia (O_{cp}), parámetros de red y el porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Fase	Átomo	Sitio	x	y	z	O_{cp}	Parámetros de red			$\langle D \rangle$ (nm)	rms (%)	x_f (%)
							a (Å)	b (Å)	c (Å)			
FeNi	Fe	1a	0.0	0.0	0.0	1	2.50(1)	2.50(1)	3.64(1)	16(2)	0.05(12)	19(3)
	Ni	1d	0.5	0.5	0.5	1						
γ -(Fe,Ni)	Fe	4a	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.35	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	30(3)	0.37(12)	81(3)
	Ni	96l	0.75(0)	0.47(1)	0.12(1)	0.65						

Tabla 5.4: Posiciones angulares, índices de Miller, intensidades relativas y distancia interplanar de los picos de DRX de la fase FeNi tetragonal (Referido a una fuente de radiación de K_α de Cu).

N^0	Pos. (2θ)	h	k	l	d (Å)	$I/rel.$	N^0	Pos. (2θ)	h	k	l	d (Å)	$I/rel.$
1	24.837	0	0	1	3.582	0.25	10	80.348	2	0	1	1.194	0.05
2	35.409	1	0	0	2.533	0.23	11	80.353	0	0	3	1.194	0.01
3	43.735	1	0	1	2.068	100.00	12	85.687	2	1	0	1.133	0.04
4	50.944	1	1	0	1.791	31.03	13	90.991	2	1	1	1.080	21.00
5	50.947	0	0	2	1.791	51.51	14	90.996	1	0	3	1.080	10.50
6	57.480	1	1	1	1.602	0.13	15	96.304	2	0	2	1.034	9.49
7	63.572	1	0	2	1.462	0.10	16	101.674	1	1	3	0.993	0.03
8	74.920	2	0	0	1.267	8.77	17	107.143	2	1	2	0.957	0.06
9	74.923	1	1	2	1.266	17.54							

Los difractogramas de rayos X de las fases FeNi y γ -(Fe,Ni) FCC fueron simulados con el programa PowderCell[92, 93]. La Tabla 5.4 muestra las posiciones angulares, los índices de Miller, la distancia interplanar y las intensidades correspondientes al resultado de la simulación de la fase FeNi. En la Fig. 5.7 se puede observar los planos (110) y (002) de la fase FeNi y el plano (200) de la fase γ -(Fe,Ni) FCC; los cuales se encuentran superpuestos dentro del pico de posición angular $2\theta \sim 51^\circ$ del difractograma experimental.

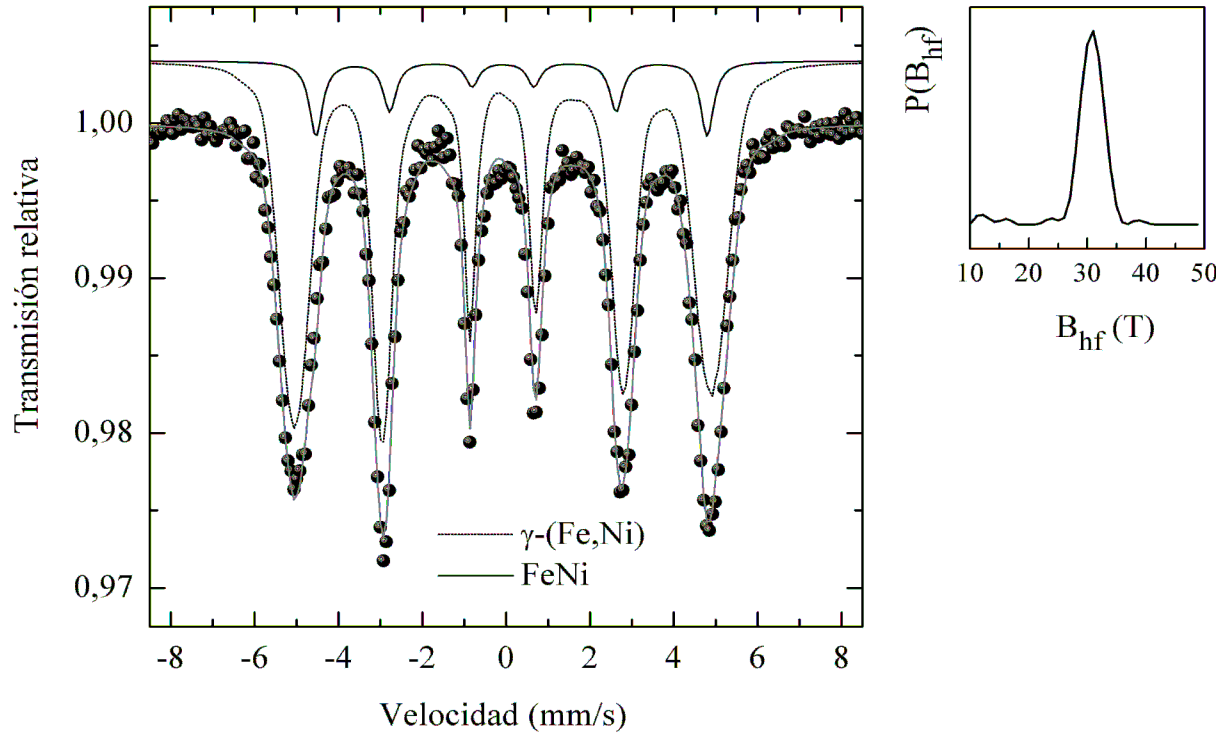


Figura 5.8: Espectros Mössbauer de la aleación precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ de 30 h de mecano-síntesis. En el lado derecho se observa la distribución magnética relacionado a la fase γ -(Fe,Ni) FCC.

La Fig. 5.8 presenta el espectro Mössbauer de la muestra $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 30 h de molido. El espectro presenta un sexteto con líneas anchas, característica atribuida a aleaciones nanocristalinas[85]. Los espectros se ajustaron en acuerdo a los resultados obtenidos en los DRX: una distribución de 40 sitios de campos magnéticos hiperfinos no equivalentes relacionada a la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC y un sitio magnético relacionado a la fase ordenada FeNi.

La fase γ -(Fe,Ni) con desorden químico y alto contenido de Ni presenta un corrimiento isomérico medio $\langle\delta\rangle=0.028(3)$ mm/s y el valor medio de campo magnético hiperfino $\langle B_{\text{hf}}\rangle=30.6(1)$ T. De otro lado, la fase γ -(Fe,Ni) FCC se encuentra localizada en el diagrama de fase Fe-Ni en las regiones ricas en Ni. Según el reporte de Yang y colaboradores[79], la fase γ -(Fe,Ni) FCC se presenta en la región < 45 % at. Fe; mientras que, en la región comprendida entre 45 y 92 % at. Fe presenta una mezcla de fases α -(Fe,Ni) BCC y la γ -(Fe,Ni) FCC. L.B. Hong y B. Fultz[81] reportan la síntesis de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ desde $x=0$ a $x=49$ con un molino Spex 8000 molido por 24 h, en donde determina que la fase γ -(Fe,Ni) FCC se obtiene en un rango similar al reportado por Yang y colaboradores[79] (< 80 % at. Fe). Investigaciones de Baldokhin y colaboradores[94] por EMT y DRX de las aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$, con $10 \leq x \leq 90$ preparadas

Tabla 5.5: Parámetros hiperfinos Mössbauer de la fase FeNi reportadas por varios autores en comparación al resultado del presente trabajo. Técnica de síntesis (T. S.), mecano-síntesis (MS), producida por MS durante 90 h y con tratamiento térmico por 240 h (MS90), Bombardeo por iones de Neón (B. de Ne). (*) resultados de la presente tesis.

Muestra	T. S.	δ (mm/s)	$B_{hf}(T)$	2ε (mm/s)	Referencia
FeNi	MS	0.156(11)	28.88(7)	0.205(1)	Tesis(*)
FeNi	Meteorito		28.8	0.23	[95]
FeNi	Meteorito		28.8	0.20	[96]
FeNi	Meteorito	0.08	29.2	0.22	[97]
FeNi	MS90	-0.07	29	0.15	[78]
FeNi	B. de Ne	-0.05	29	0.20	[78]

en un molino planetario tipo AGO-2U, confirman la presencia de la fase γ -(Fe,Ni) FCC en el rango reportado en las referencias [79] y [81]. La fase equiatómica FeNi fue ajustado con un sitio sujeto a una interacción combinada eléctrica-magnética con un campo magnético hiperfino $B_{hf}=28.8$ T y corrimiento cuadrupolar $2\varepsilon=0.205(1)$ mm/s. El corrimiento isomérico de este sitio fue $\delta=0.156(11)$ mm/s. Estos valores son consistentes a los presentados en la Tabla 5.5. En la tabla se compara los parámetros hiperfinos obtenidos en la presente tesis y los obtenidos en trabajos reportados sobre la fase ordenada FeNi por J. Danon y colaboradores[95], J.F. Petersen[96] y P. Munayco[97] en muestras encontradas en meteoritos. Asimismo, Scorzelli[78] reporta la formación de la fase FeNi en trabajos por aleación mecánica y por bombardeo de multicapas en la composición nominal $Fe_{0.63}Ni_{0.37}$.

En resumen, a partir de los análisis por DRX y EMT, en la aleación $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$ molida por 30 h, podemos concluir con la presencia de regiones características de una aleación nanoestructurada, donde tenemos la fase intermetálica FeNi como los dominios cristalograficos coherentes y a la fase γ -(Fe,Ni) FCC como los contornos de grano o región interfacial. Un esquema gráfico de la microestructura granular es mostrada en la Fig 5.9. La primera fase FeNi tiene estructura tetragonal, con tamaño de grano aproximadamente igual a 28 nm y sus parámetros Mössbauer están de acuerdo a los diversos reportes en la literatura. Representa aproximadamente el 16 % del total de la muestra.

La segunda fase γ -(Fe,Ni) FCC es desordenada químicamente. Esta fase es la de mayor contenido, representa aproximadamente el 84 % del total de la muestra de acuerdo a los análisis de refinamiento Rietveld y EMT. El valor del B_{hf} se encuentra dentro del rango obtenido por simulación de espectros Mössbauer reportados por E. Lima[84] para diferentes composiciones de Fe.

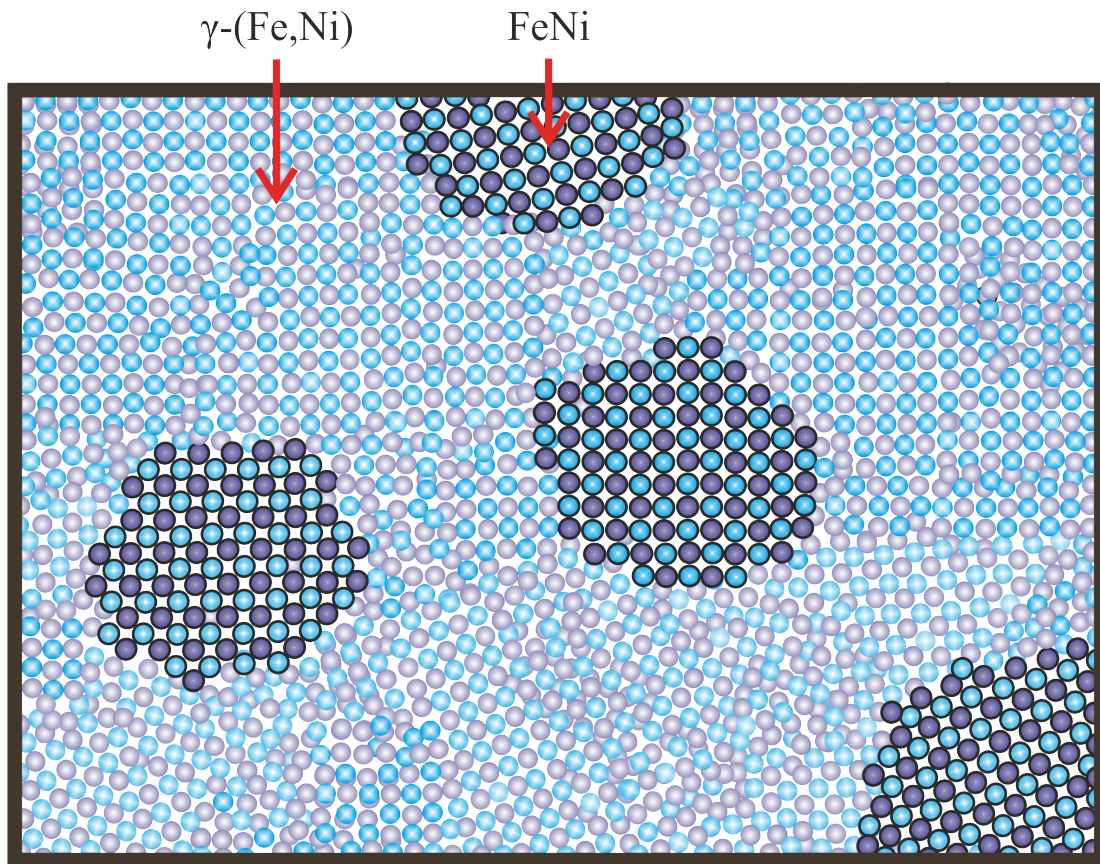


Figura 5.9: Esquema gráfico de la microestructura granular de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$. En el gráfico se encuentran señaladas las fases FeNi y γ -(Fe,Ni).

5.2. Aleaciones nanoestructuradas

5.2.1. Sistema $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

Resultados de difracción de rayos X

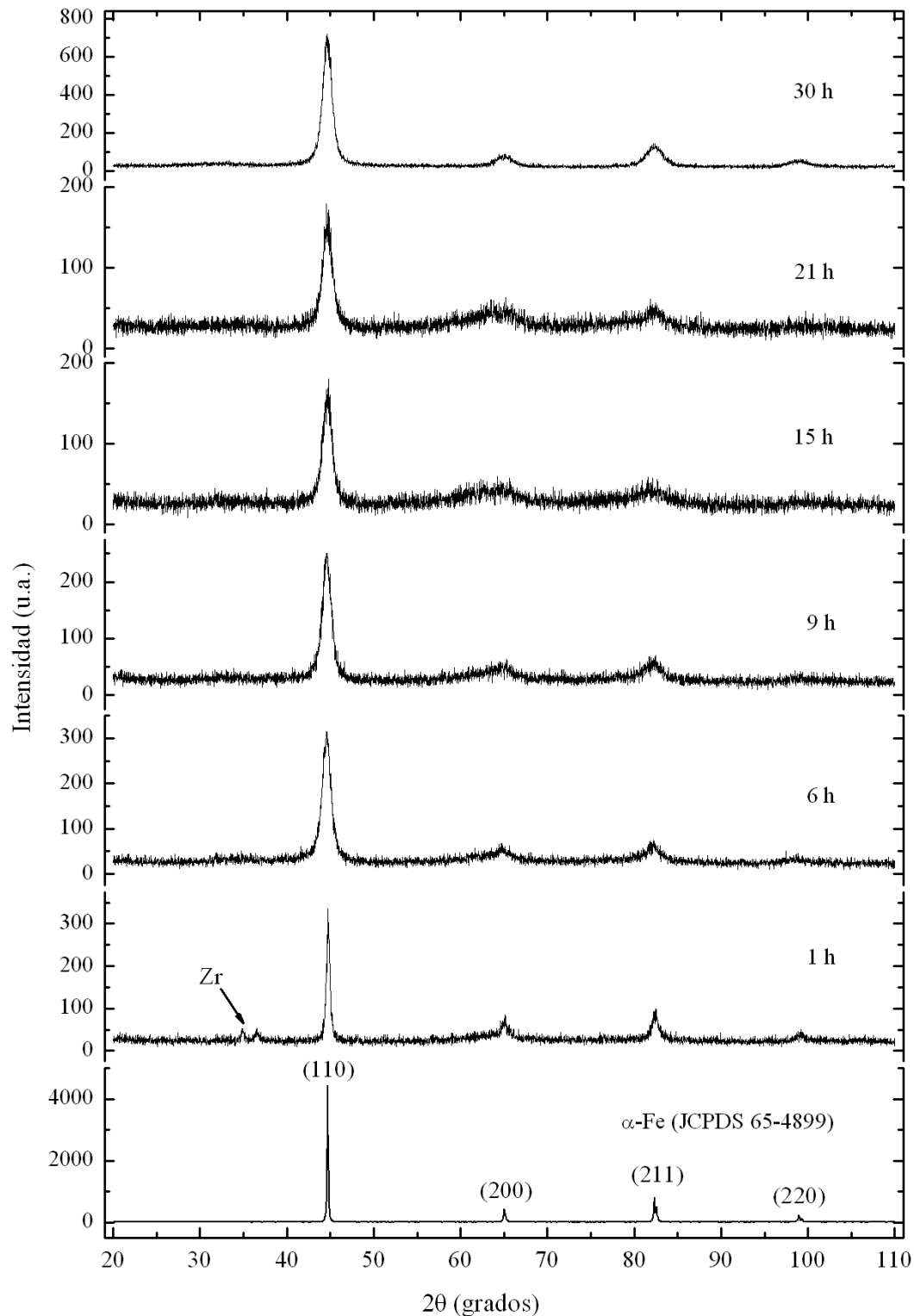


Figura 5.10: Difractogramas de rayos X de la muestra de referencia $\alpha\text{-Fe}$ y del sistema $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ obtenido por mecano-síntesis para diferentes tiempos de molido.

La Fig. 5.10 presenta la evolución en función del tiempo de mecano-síntesis de los padrones DRX de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ obtenida a partir de una mezcla inicial de polvos elementales de Fe, Zr y B. Se observa que todos los difractogramas presentan tres picos asociados a los planos cristalograficos del α -Fe (JCPDS 65-4899). A medida que aumenta el tiempo de molienda, se observa en los difractogramas el ensanchamiento de los picos que provienen del α -Fe a cero horas del proceso de mecano-síntesis; mostrando que permanece la fase cristalina relacionada a la estructura del α -Fe BCC. Este ensanchamiento de los picos cristalográficos estaría relacionado al incremento de la microtensión interna y a la disminución del tamaño grano del α -Fe, característico en aleaciones procesadas por mecano-síntesis[98]. En la muestra de 1 h de molido se observa picos relacionados a Zr que no alcanza a reaccionar (observar la indicación de la flecha en la Fig. 5.10), después de 6 h los picos de difracción del Zr desaparecen, lo que puede indicar la disolución debido a la interdifusión entre los elementos. El Boro no es detectado por DRX probablemente debido al bajo contenido y al coeficiente de dispersión de rayos X. El Boro es fácilmente disuelto en una solución sólida en los procesos iniciales de mecano-síntesis[99].

En la muestra a 30 h de mecano-síntesis solamente se observa las intensidades disminuidas con relación a los picos del α -Fe sin procesar, observados también en aleaciones nanoestructuradas Fe_2Zr [100] y $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [101] sintetizadas por mecano-síntesis. Es correcto indicar que las medidas de los padrones DRX con 1, 6, 9, 15 y 21 h de molido fueron realizadas con cantidades de aproximadamente 50 mg de muestra; mientras que, el DRX de 30 h es medido con alrededor de 2 g de muestra, cantidad técnicamente apropiada en la medidas por un difractómetro para aleaciones metálicas.

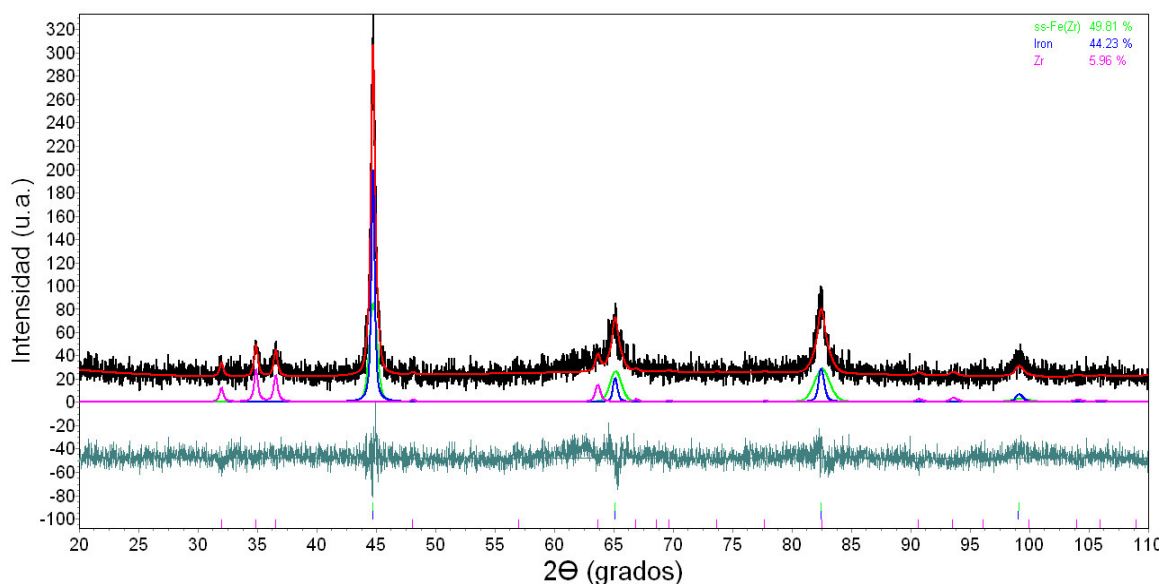


Figura 5.11: Resultado del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ molida por 1 h.

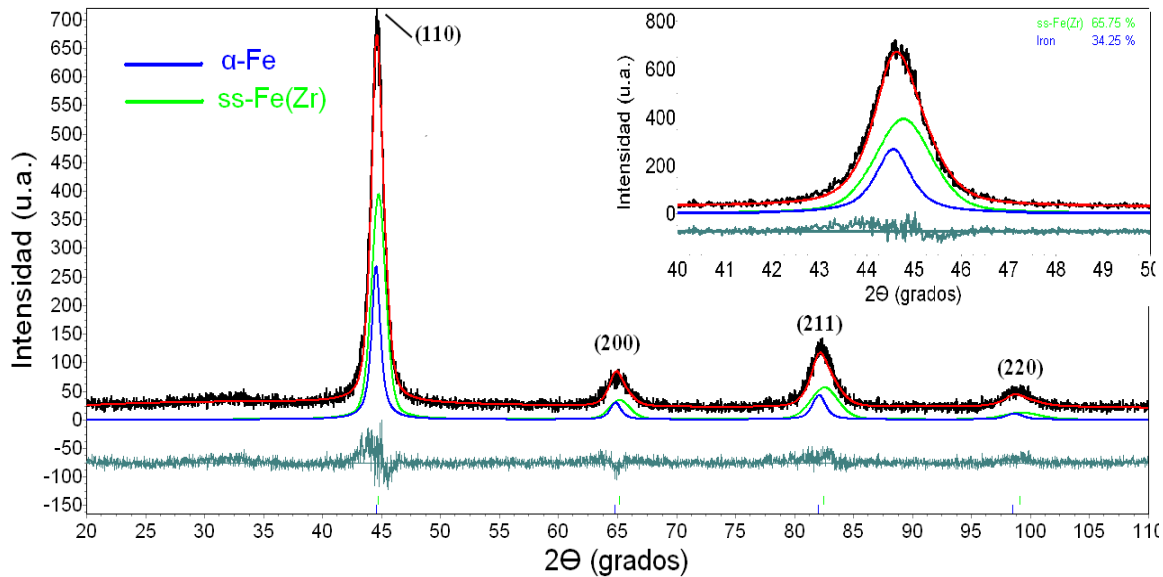


Figura 5.12: Resultado del refinamiento Rietveld de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h mecano-síntesis. La línea de color negro representa los datos experimentales, la línea roja al resultado del ajuste y la línea verde a la diferencia del experimental y calculado.

Los datos de difracción fueron analizados por el método de Rietveld[57] usando el programa Topas[61]. En la Fig. 5.11 se muestra el resultado del refinamiento del DRX de la muestra con 1 h de molido. El refinamiento del patrón de DRX de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 1 h de mecano-síntesis fue realizado considerando un modelo de tres fases: (i) una fase $\alpha\text{-Fe}$ representado por una línea de color azul en la Fig. 5.11; (ii) una solución sólida con alto contenido de hierro (ss-Fe(Zr)) representada por una línea de color verde, (iii) y remanente de Zr representada por una línea magenta.

La fase $\alpha\text{-Fe}$ (grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) representa el 44 %, aproximadamente, del total de la muestra como se puede observar en la Tabla 5.6. Así también, el tamaño de grano experimenta una disminución de 137(6)nm en la muestra sin moler (cero horas) hasta 47(6) nm con 1 h de molido; mientras que, el parámetro de red, $a=2.86(1)$ Å, mantiene el mismo valor. De otro lado, la solución sólida ss-Fe(Zr), representa el 50 % aproximadamente de la proporción de la muestra. La formación estructural de esta fase es determinada por la sustitución en los sitios de átomos de $\alpha\text{-Fe}$ por átomos de Zr, tal como se puede observar en el resultado del análisis a través de la ocupancia del Fe con 0.92 y el Zr con 0.08. Por último, una pequeña cantidad de Zr (~ 6 %) remanente que no interviene en la reacción de estado sólido se encuentra presente en la muestra y la cual fue incluida en el refinamiento como una tercera fase.

En la Fig. 5.12 se muestra el resultado del refinamiento Rietveld de la muestra de 30 h de mecano-síntesis. Se puede observar a través de una línea de color azul la representación de la fase $\alpha\text{-Fe}$ y de una línea de color verde la fase ss-Fe(Zr). En el cuadro insertado en la Fig. 5.12 se muestra la desconvolución del pico de mayor intensidad del difractograma en los planos (110) de las fases $\alpha\text{-Fe}$ y ss-Fe(Zr) BCC. Más aún, se muestra que el parámetro de red de la fase $\alpha\text{-Fe}$ ($2.87(1)$ Å)

es levemente mayor al de la fase ss-Fe(Zr) (2.86(1) Å) como se puede ser observado al comparar las figuras 5.15 (a) y 5.15 (b). Los criterios de ajuste del refinamiento Rietveld obtenidos para esta muestra son: R_{wp} =15.17, R_{exp} =16.82, y GOP =1.11.

Tabla 5.6: Resultados del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de la aleación $Fe_{90}Zr_7B_3$ (M1) para 1 y 30 h de mecano-síntesis. Parámetros estructurales de la fases α -Fe, ss-Fe(Zr) y Zr: tamaño de grano ($\langle D \rangle$), microdeformación a nivel atómico (rms), las posiciones atómicas, ocupancia (O_{cp}) y el porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Muestra	t_{MS}	Fase	G.E.	Átomo	Sitio	O_{cp}	Parámetros de red		$\langle D \rangle$	rms	x_f
	(h)				Wyckoff		(a Å)	c (Å)	(nm)	(%)	(%)
M1	0	α -Fe	$Im\bar{3}m$	Fe	2a	1	2.86(1)	2.86(1)	137(6)	0.07	100(1)
		α -Fe	$Im\bar{3}m$	Fe	2a	1	2.86(1)	2.86(1)	47(6)	0.07(3)	44(1)
	1	ss-Fe(Zr)	$Im\bar{3}m$	Fe Zr	2a 2a	0.92 0.08	2.86(1)	2.86(1)	45(14)	0.37(2)	50(1)
		Zr	P63/mmc	Zr	12j	1	3.23(1)	5.14(2)	30(5)	0.07(5)	6(2)
	30	α -Fe	$Im\bar{3}m$	Fe	2a	1	2.87(1)	2.87(1)	13(2)	0.20(4)	34(1)
		ss-Fe(Zr)	$Im\bar{3}m$	Fe Zr	2a 2a	0.92 0.08	2.86(1)	2.86(1)	19(2)	0.62(22)	66(1)

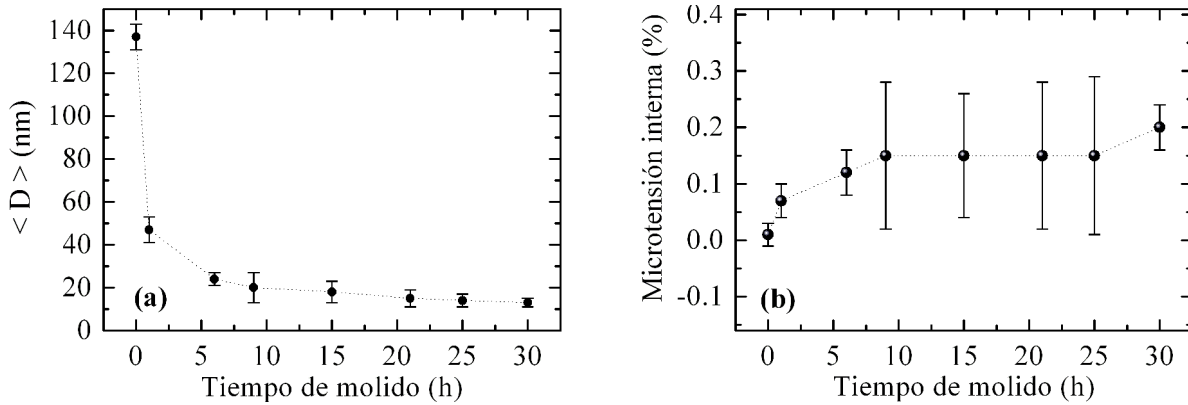


Figura 5.13: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de la aleación $Fe_{90}Zr_7B_3$ en función del tiempo. (a) Tamaño de grano y (b) microtensión interna del α -Fe.

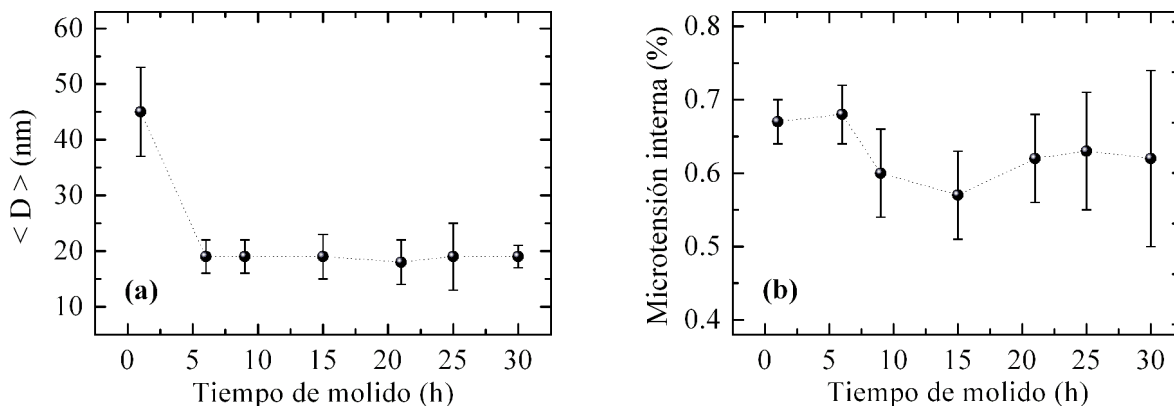


Figura 5.14: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en función del tiempo. (a) Tamaño de grano y (b) microtensión interna de la fase ss-Fe(Zr) BCC.

Los DRX de las muestras de 6, 9, 15, 21, 25 y 30 h de mecano-síntesis fueron ajustados usando el método Rietveld. Como se observa en la Fig. 5.10, estos DRX solo presentan picos característicos relacionados al α -Fe. En ese sentido, el modelo seguido para el refinamiento en todos los DRX fue el mismo modelo usado para el DRX de 1 h de molido; pero, sin la inclusión del Zr.

La evolución del tamaño de grano y la microtensión interna relacionado a la fase α -Fe son presentados en la Fig. 5.13 (a) y Fig. 5.13 (b), respectivamente. Se observa que el tamaño de grano ($\langle D \rangle$) de la muestra inicial (de cero horas) atribuida a la fase α -Fe de 137(6) nm disminuye a 13(2) nm (después de 30 h de molido). De otro lado, la microtensión interna (rms^2) aumenta desde 0.07(3) % (muestra de hierro puro sin moler) hasta alcanzar el 0.20(4) % después de 30 h de molido, debido principalmente a los defectos puntuales y dislocaciones observados en muestras procesadas por mecano-síntesis[11, 30]. El parámetro de red atribuido al α -Fe experimenta un ligero crecimiento de $a=2.86(1)$ Å (α -Fe sin moler) hacia $a=2.87(1)$ Å, tal como se puede observar en el gráfico de la Fig. 5.15 (a).

La solución sólida, ss-Fe(Zr), observada desde la primera hora de molido, experimenta un crecimiento en la proporción de participación en la muestra de 50 a 66 % después de 30 h de mecano-síntesis. Mientras que, la Fig. 5.14 (a) muestra que el tamaño grano disminuye de 45(14) nm a 19(2) nm. Asimismo, en la Fig. 5.14 (b) se observa la evolución de los valores de la microtensión interna (rms) los cuales varían de 0.37(2) hacia 0.62(22) % (de 1 a 30 h de molido). Los resultados de ocupancia de los átomos de Fe y Zr observados para 1 h de mecano-síntesis, se mantiene durante todos los tiempos de molido.

²La microtensión interna en la literatura inglesa es: *root-mean-squared strain* $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$.

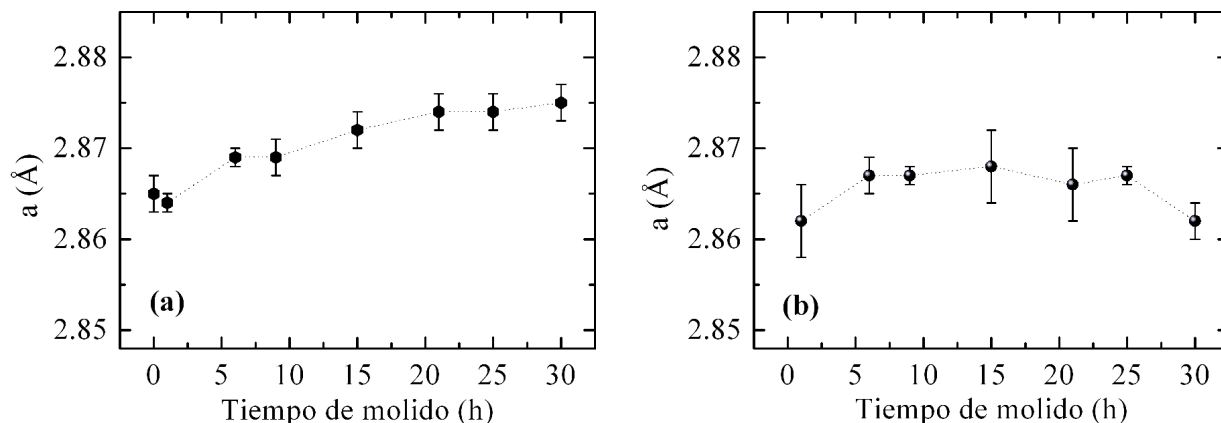


Figura 5.15: Evolución de los parámetros de red relacionados a las fases α -Fe (a) y ss-Fe(Zr) (b) obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas del sistema $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.

Resultados de espectroscopia Mössbauer

En la Fig. 5.16 se presentan los espectros Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de molido. Los resultados de los análisis de los espectros se encuentran resumidos en la Tabla 5.7. El espectro de 1 h de molido fue ajustado con un sitio magnético (sexteto) asociado a α -Fe en acuerdo al resultado de DRX. Los parámetros hiperfinos del sexteto son característicos del hierro BCC (el campo hiperfino $B_{\text{hf}}=33.0(1)$ T y el corrimiento isomérico $\delta=0.001(1)$ mm/s se encuentran en acuerdo a los parámetros experimentales reportados en la literatura para el α -Fe[86]).

Los espectros de 3 a 30 horas no muestran cambios en el ancho de las líneas de absorción. Estos espectros fueron analizados con dos sub-espectros magnéticos: un sitio magnético atribuido al α -Fe remanente y el segundo a una distribución de sitios magnéticos relacionado a la fase ss-Fe(Zr). La fase de α -Fe remanente está relacionada a muestra de Fe que no participa en el proceso de reacción de estado sólido durante el desarrollo de la aleación (esta característica es observada también en el trabajo de Pereira y colaboradores[20] en aleaciones FeZrCuB nanoestructuradas por mecano-síntesis).

Los valores de los parámetros hiperfinos δ y B_{hf} de los sitios de Fe cristalino no presentan variación dentro de los márgenes de error hasta las 30 h de mecano-síntesis. La segunda componente magnética fue ajustada con una distribución de 40 sitios no equivalentes relacionado a la ss-Fe(Zr), la cual es observada también por refinamiento Rietveld de los difractogramas. A la derecha de cada espectro se presenta las distribuciones $P(B_{\text{hf}})$ correspondientes a la ss-Fe(Zr).

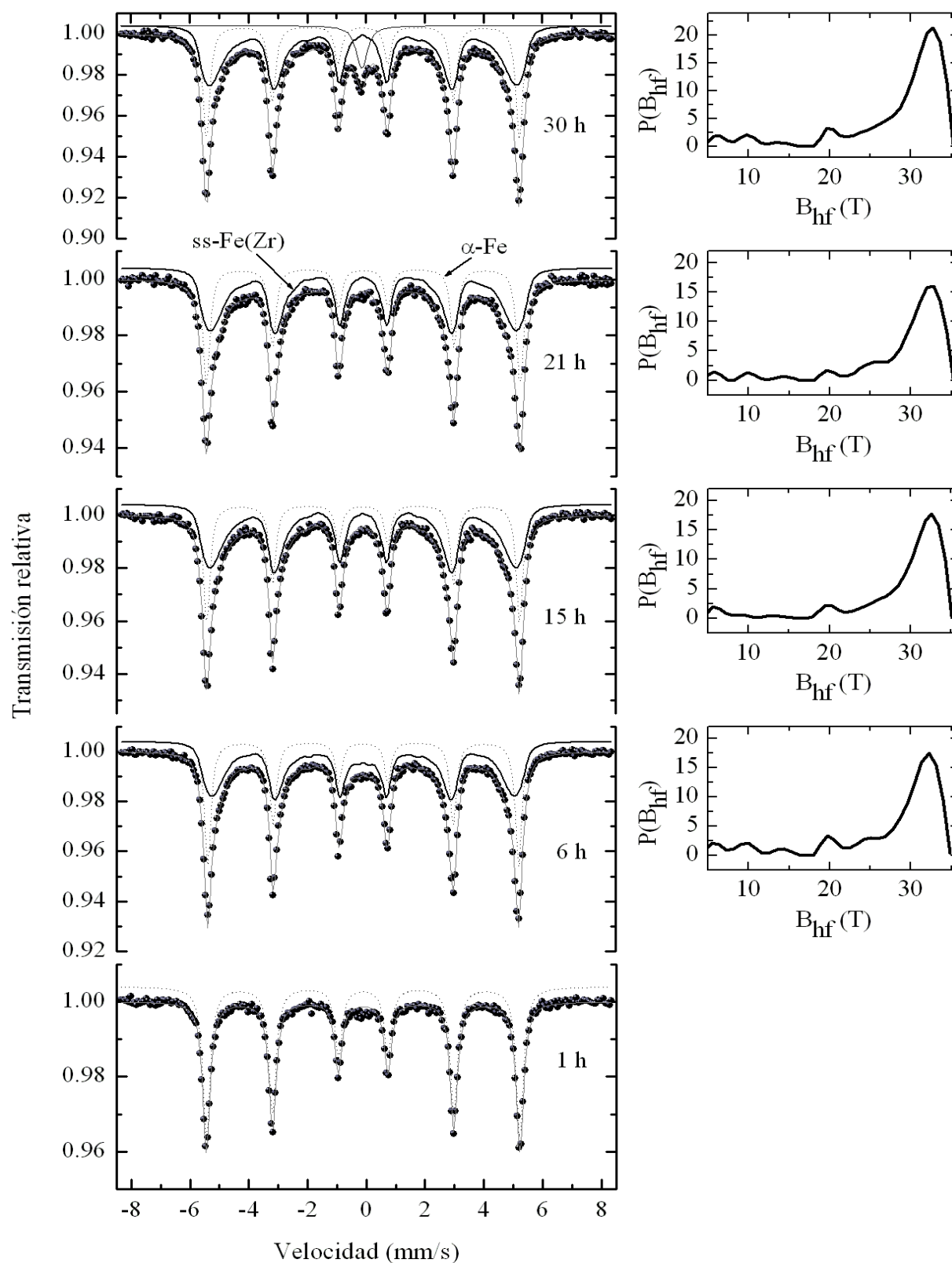


Figura 5.16: Evolución de los espectros Mössbauer durante el proceso de mecano-síntesis de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M1) para diferentes tiempos de molido. A la derecha de cada espectro se presenta la distribución de campo magnético hiperfino relacionada a la solución sólida ss-Fe(Zr) .

Tabla 5.7: Parámetros Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M1) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. Leyenda: tiempo de mecano-síntesis (t_{MS}), corrimiento isomérico (δ), el ancho a media altura (Γ), campo magnético hiperfino (B_{hf}), desplazamiento cuadrupolar (ΔE_Q) y el porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Muestra	t_{MS} (h)	Fase	δ (mm/s)	B_{hf} (T)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)	x_f (%)
M1	1	α -Fe	0.001(1)	33.0(1)		0.29(1)		100
	3	α -Fe	0.011(5)	33.0(2)		0.30(3)		42.65
		ss-Fe(Zr)	0.010(5)			0.28(2)	26.9(3)	50.70
	6	α -Fe	0.010(2)	32.8(1)		0.27(2)		38.53
		ss-Fe(Zr)	0.014(20)			0.28(2)	26.4(2)	61.47
	9	α -Fe	0.004(2)	33.0(2)		0.28(2)		41.69
		ss-Fe(Zr)	0.005(4)			0.28(2)	27.9(1)	58.31
	15	α -Fe	0.004(2)	33.0(2)		0.28(2)		36.55
		ss-Fe(Zr)	0.004(3)			0.28(2)	28.7(1)	63.45
	21	α -Fe	0.004(2)	33.0(2)		0.28(2)		37.41
		ss-Fe(Zr)	0.005(4)			0.28(2)	28.8(2)	62.59
	25	α -Fe	0.002(2)	33.0(2)		0.28(2)		35.57
		ss-Fe(Zr)	0.001(3)			0.28(2)	29.2(2)	64.43
	30	α -Fe	0.002(2)	33.0(2)		0.28(2)		34.48
		ss-Fe(Zr)	0.005(5)			0.28(2)	28.3(2)	60.24
		n-(Fe,Zr,B)	-0.032(6)		0.12(3)	0.42(3)		5.29

Los valores de los parámetros hiperfinos en la distribución no presenta cambios significativos, pero entre las muestras de 3 y 30 h de molido se observa un ligero aumento del porcentaje de área de absorción.

Las curvas de la $P(B_{\text{hf}})$ fueron divididas en tres componentes gaussianas simétricas correspondientes a tres entornos locales de átomos de Fe diferentes. Estos son: (1) para $B_{\text{hf}} \leq 25$ T, en donde se encuentra la fase Fe_2B [102, 103]; (2) para $25 \text{ T} \leq B_{\text{hf}} \leq 30$ T, en donde se sitúa la fase Fe_3B [102, 103] y (3) en la región de $B_{\text{hf}} > 30$ T en donde se encuentra la ss-Fe(Zr).

En la muestra de 30 h de mecano-síntesis se presenta, además, un singlete de área pequeña ($\sim 5\%$) relacionado posiblemente a partículas superparamagnéticas.

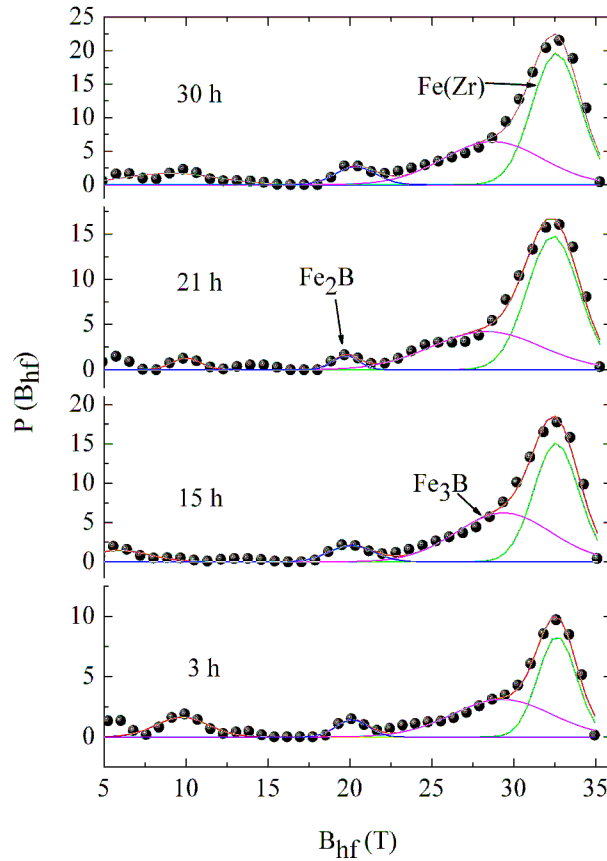


Figura 5.17: Distribución de campos hiperfinos (B_{hf}) relacionados a la solución sólida, ss-Fe(Zr), en la aleación $Fe_{90}Zr_7B_3$ para diferentes tiempos de molido.

Resultados de los análisis de la estructura fina por absorción de rayos X extendidos (EXAFS)

En la Fig. 5.18(a) se muestra una comparación de los espectros EXAFS $k^2\chi(k)$ de la aleación $Fe_{90}Zr_7B_3$ molida por 30 h y el α -Fe granular en función de k en el borde K_α de Fe en el rango de $0-14.6 \text{ \AA}^{-1}$. Se puede ver claramente que el α -Fe y la muestra $Fe_{90}Zr_7B_3$ presentan oscilaciones EXAFS similares. Además, la superposición de los espectros $k^2\chi(k)$ permite observar la reducción de la amplitud de las oscilaciones para la muestra $Fe_{90}Zr_7B_3$ en relación α -Fe. De otro lado, la transformada de Fourier del espectro $k^2\chi(k)$ relacionado a la muestra $Fe_{90}Zr_7B_3$ presentada en la Fig. 5.18(b) muestra la permanencia de las cuatro primeras coordinaciones del Fe, pero con la amplitud ($|\chi(R)|$) de menor tamaño. El decrecimiento observado de la amplitud de la transformada de Fourier atribuida a la muestra $Fe_{90}Zr_7B_3$ en relación al del Fe indicaría cambios estructurales en la población de los sitios debido principalmente a la difusión de los átomos de Fe, Zr y B durante el proceso de mecano-síntesis. Las flechas indican la primera, segunda, tercera y cuarta posición de la coordinación de los vecinos más cercanos del átomo del Fe en estado cristalino (α -Fe).

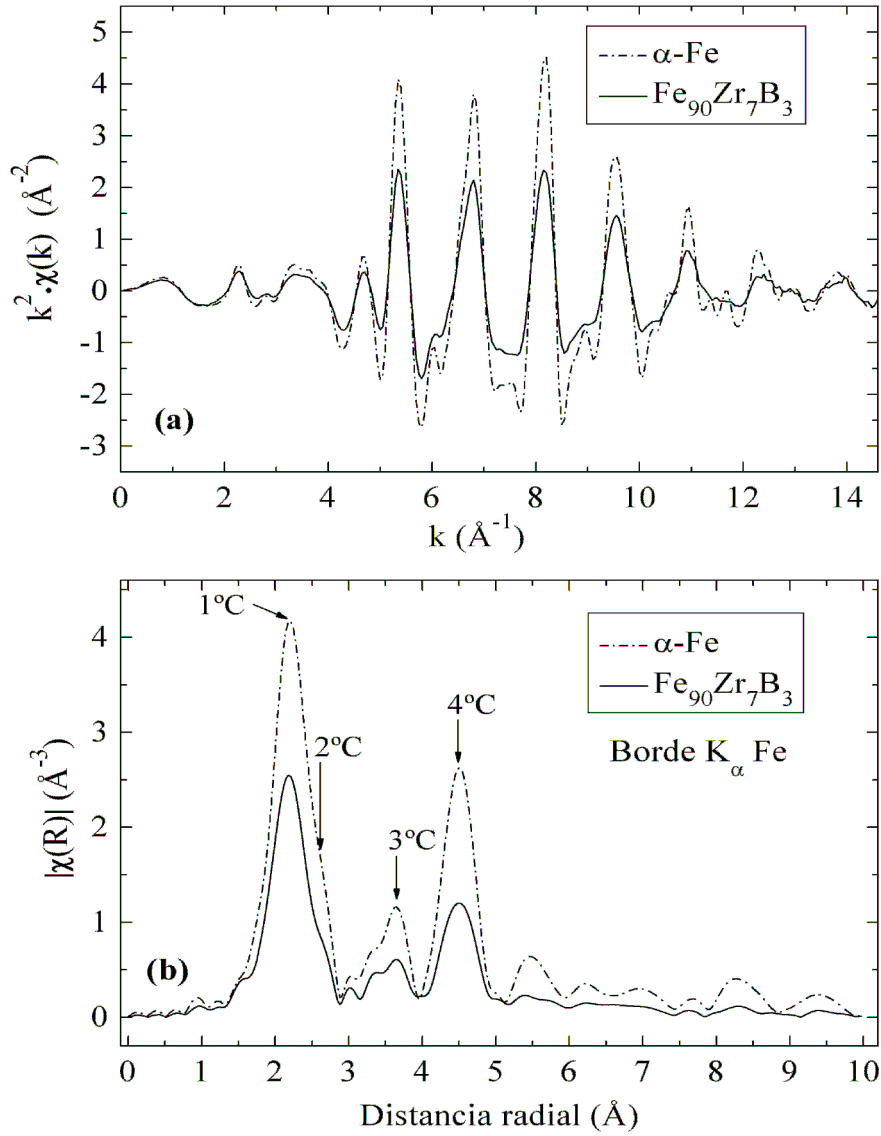


Figura 5.18: Datos experimentales EXAFS de la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y el α -Fe en el borde K_α del Fe. (a) espectros $k^2 \chi(k)$, y (b) transformadas de Fourier de los espectros $k^2 \chi(k)$ del α -Fe y la aleación nanocristalina.

Los átomos que se encuentran a mayor distancia radial de la cuarta coordinación en la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ muestran cambios de distribución radial alrededor del átomo Fe en comparación a la muestra de referencia (α -Fe). Esto estaría indicando que las coordinaciones relacionadas a la estructura BCC del α -Fe permanecen en la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ solamente hasta la cuarta coordinación. Además, esta diferencia observada en la posición de los picos a mayor distancia radial y la disminución de la amplitud es asociada a la formación de la ss-Fe(Zr) en acuerdo a los resultados obtenidos del análisis por el método Rietveld (observar la Tabla 5.6).

El tratamiento y la extracción de los datos experimentales correspondientes a los espectros EXAFS de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis se realizaron haciendo uso del programa *Athenas* y el análisis con el programa *Artemis*, como fue indicado en la sección 3.3.3. Los datos fueron ajustados en el espacio real (R) a partir de modelos teóricos construidos con el programa FEFF[67]. La transformación de Fourier al espacio R fue realizado a partir de las oscilaciones EXAFS, $k^2\chi(k)$, usando la ventana de Hanning. Los parámetros estructurales de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ fueron ajustados basados en la teoría de dispersión simple[68]. El análisis de la muestra se encuentra restringido al primer pico de la transformada de Fourier y es donde se obtiene en forma cuantitativa los parámetros estructurales por el método ajuste de mínimos cuadrados utilizando calculos teóricos basados en el código FEFF. El rango usado para el ajuste en el espacio R es 1.16-2.89 Å y para el espacio k es 3.6-13.6 Å⁻¹.

El modelo de ajuste de la transformada de Fourier del espectro EXAFS de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis se encuentran en concordancia a los resultados obtenidos por DRX y EMT (en donde se presentan las fases α -Fe y ss-Fe(Zr)). Los parámetros estructurales resultados del ajuste se encuentran mostrados en la Tabla 5.8.

La determinación de la fracción de cada fase es realizado usando el término S_0^2 el cual es usualmente llamado factor reducción de los electrones pasivos³[104]. Este término está directamente relacionado a la amplitud del espectro EXAFS como se puede observar en la ecuación 3.49. El valor asumido para este parámetro es $S_0^2 = 1.0$ el cual se encuentra dentro de los valores reportados por Rehr[104, 67] (0.7-1.0). Para la determinación de la fracción de cada fase se asume x_1 como la representación de la fracción de la fase α -Fe, y $(1 - x_1)$ como la representación de la solución sólida ss-Fe(Zr). Los resultados obtenidos en forma porcentual son de 37(3) % para el α -Fe y 63(3) % para la solución sólida ss-Fe(Zr). Estos valores se encuentran dentro del rango de los resultados obtenidos por DRX y EMT.

La Fig. 5.19(a) muestra los ajustes de la transformada de Fourier de la señal EXAFS en el borde K del Fe correspondiente a la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis y en la Fig. 5.19(b) se muestra la inversa de la transformada de Fourier relacionada al primer pico. En la Fig. 5.19(a) se utilizan las dos fases observadas durante el refinamiento Rietveld del DRX: α -Fe y ss-Fe(Zr). Estas fases se encuentran representadas a través de cinco coordinaciones o capas simples. La fase α -Fe es representada con dos coordinaciones $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ con distancias radiales de 2.45(1) y 2.87(1) Å, respectivamente. La fase ss-Fe(Zr) se encuentra representada a través de tres coordinaciones denominadas como $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_4$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Zr}$ con distancias radiales de 2.45(1), 2.79(1) y 2.90(1) Å, respectivamente.

³En la literatura inglesa: *The Passive Electron Reduction Factor*.

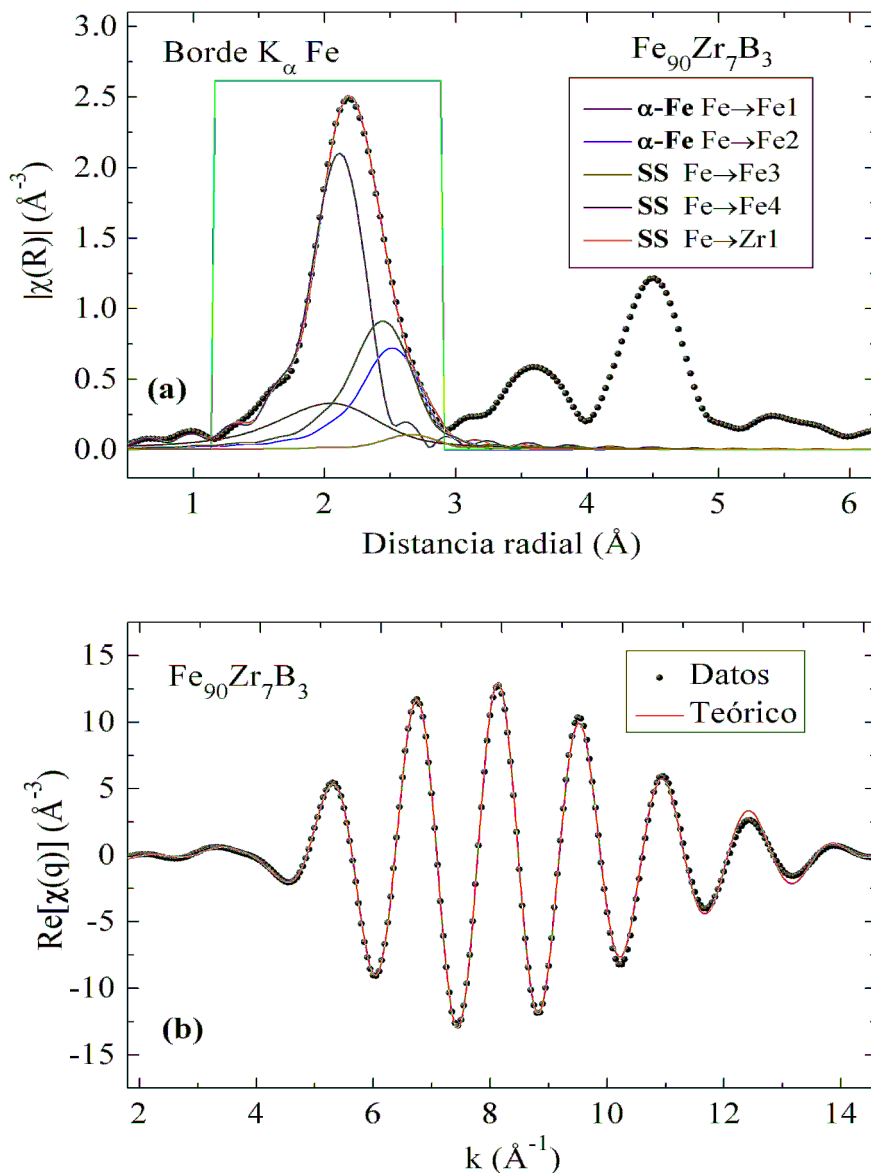


Figura 5.19: (a) Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_α del Fe correspondiente a la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (puntos de color negro) y el ajuste dentro de la ventana Hanning (línea sólida de color rojo). (b) Inversa de la transformada de Fourier correspondiente a la señal experimental y a la función de ajuste en el primer pico de la transformada de Fourier del espectro EXAFS.

Como se puede notar, las coordinaciones correspondientes a las distancias radiales desde el átomo central Fe hacia las tres diferentes capas de átomos de Fe y la coordinación Fe \rightarrow Zr se encuentran dentro del esquema de ajuste para el primer pico. En los ajustes no se considera la coordinación correspondientes a la coordinación Fe \rightarrow B (para completar los tres pares Fe-Fe, Fe-Zr y Fe-B que constituyen los elementos observados en la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$). Esto es debido

esencialmente a dos factores que son explicados por C. Rojas[105]: (i) el factor de dispersión atómica⁴ del B es de menor valor al de los elementos Fe y Zr, y (ii) el porcentaje de la concentración del B (3 % at.) es mucho menor al del Fe (90 % at.) y Zr (7 % at.).

La fase ordenada α -Fe se encuentra representada por dos capas Fe \rightarrow Fe₁ y Fe \rightarrow Fe₂ con números de coordinación (N) 7.8 y 5.9, respectivamente. Estos números son cercanos a los valores teóricos 8 y 6 para una estructura BCC, como los del α -Fe. Esto nos indica que el número de átomos en la primera y segunda coordinación no experimenta variación para esta fase. La distancia radial entre el átomo central de Fe y los átomos encontrados en la coordinación Fe \rightarrow Fe₂ es de 2.87(1) Å. Este valor está relacionado al parámetro de red de la estructura BCC del α -Fe el cual es similar al obtenido a través de análisis del refinamiento Rietveld, 2.87(1) Å. Además, que a partir de los resultados de DRX y EXAFS se observa que el parámetro de red, a, se incrementa conforme disminuye el tamaño de grano de los cristallitos de α -Fe. El tamaño de grano estimado a partir del análisis del difractograma fue de 13(2) nm. Resultado similar es observado en el trabajo de Y.H. Zhao y colaboradores[106] en la investigación cuantitativa de medidas EXAFS de muestras nanocristalinas de Selenio con tamaño de grano en el rango de 13 a 60 nm.

La solución sólida ss-Fe(Zr) fue determinada a partir de tres coordinaciones: Fe \rightarrow Fe₃ y Fe \rightarrow Fe₄

Tabla 5.8: Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K $_{\alpha}$ del Fe de la aleación Fe₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada fase (x_f), desorden atómico (σ^2), porcentaje atómico (% at.), número de coordinación (N) y la distancia radial (R).

Aleación	Fase	Capa	Borde	Tipo de átomo	R (Å)	N	% at.	σ^2 (Å ²)	x _f (%)
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	α -Fe	1	Fe K $_{\alpha}$	Fe \rightarrow Fe ₁	2.45(1)	7.8		0.004	37(3)
		2	Fe K $_{\alpha}$	Fe \rightarrow Fe ₂	2.87(1)	5.9		0.008	
	ss-Fe(Zr)	3	Fe K $_{\alpha}$	Fe \rightarrow Fe ₃	2.45(1)	5.8	53.21	0.027	63(3)
		4	Fe K $_{\alpha}$	Fe \rightarrow Fe ₄	2.79(1)	4.4	40.37	0.009	
		5	Fe K $_{\alpha}$	Fe \rightarrow Zr	2.90(1)	0.7	6.42	0.009	

y Fe \rightarrow Zr. La distancia radial de la coordinación Fe \rightarrow Fe₃ es aproximadamente R= 2.45(1) Å y para la coordinación Fe \rightarrow Fe₄ es R= 2.79(1) Å. Estas coordinaciones son próximas a las coordinaciones del α -Fe; sin embargo, las distancias radiales varían levemente. Los números de átomos promedio de las coordinaciones Fe \rightarrow Fe₃ y Fe \rightarrow Fe₄ son 5.8 y 4.4, respectivamente. Asimismo, la distancia radial de la coordinación Fe \rightarrow Zr es R= 2.90(1) Å y el número promedio de la coordinación Fe \rightarrow Zr es de 0.7. En cuanto al término asociado al desorden estructural, σ^2 , para las tres coordinaciones asignadas a la ss-Fe(Zr) son de mayores magnitud a las del α -Fe, tal como se puede observar en la Tabla 5.8.

A partir de los resultados obtenidos por DRX, EMT y EXAFS se ha podido determinar la formación de una aleación nanoestructurada Fe₉₀Zr₇B₃, en donde esta aleación a 30 h de

⁴Observar las tablas contenidas en el apéndice N° 8 del libro *Elements of X-Ray Diffraction* de B. D. Cullity[53].

mecano-síntesis está conformada por dos fases estructurales perfectamente distinguidas: la fase α -Fe, conformada por granos con dimensiones nanométricas y una solución sólida ss-Fe(Zr).

- La primera está conformada por una componente cristalina, α -Fe, con tamaño de grano 13(2) nm. Estos granos de α -Fe son parte remanente del proceso de mecano-síntesis para cada uno de los tiempos de molido.

Durante el proceso de molido los cristalitos α -Fe continuamente experimentan deformaciones plásticas, dislocaciones, soldadura en frío y fracturas repetitivas[11] hasta alcanzar dimensiones nanométricas. Simultáneamente se inicia la difusión de atómica con los átomos de Zr y B durante el proceso de mecano-síntesis. Después de 30 h de molido la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ presenta aproximadamente 30 % de nanocristales remanentes de α -Fe (observar la tabla 5.7). De esta manera se generan aglomerados de átomos de α -Fe localizados en la red del cristalito (en la Fig. 2.1 se representa a través de círculos oscuros) y átomos de Fe posicionados en los contornos o interfaces de los cristalitos de α -Fe (en la Fig. 2.1 son representados a través de círculos claros) mezclados con átomos de Zr y B.

Los trabajos realizados por A. Hernando[107] y Bonetti[108] usando aleación mecánica a partir de polvos elementales de α -Fe reportan dos entornos locales de átomos Fe: átomos de Fe localizados en la red cristalina de α -Fe formando granos de dimensiones nanométricas (~ 8 nm) y átomos de Fe sin un orden estructural situados en los contornos de granos o entre los cristalitos de α -Fe. Estos resultados estarían confirmando la formación de nanocristales de α -Fe y átomos de Fe que intervienen en la mezcla con los átomos de Zr en la formación de la fase ss-Fe(Zr).

Los resultados EXAFS confirman la formación de la estructura ordenada del α -Fe a través del número de coordinación, 7.8 y 5.9, de las dos primeras coordinaciones (valores similares a los números de coordinación 8 y 6 de la muestra de Fe en estado granular). Asimismo, el carácter nanocristalino del α -Fe es determinado por el incremento del parámetro de red. Es decir, el tamaño del parámetro de red en el sistema granular es 2.86(1) Å (muestra sin moler) se incrementa levemente a 2.87(1) Å en el cristalito de dimensiones nanométricas (después de 30 h de molido).

Se debe mencionar que nanocristales de α -Fe han sido producidos a partir de procesos de cristalización de cintas amorfas de $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en trabajos de Suzuki[13] (observado a través de microscopía electrónica de transmisión) y Miglierini[109] (analizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear en núcleos ^{57}Fe). En estas aleaciones los nanocristales de α -Fe son observados inmerso aleatoriamente dentro de una fase amorfa. En cuanto a los átomos de Zr y B no presentan un ordenamiento estructural; es decir, no son observados por DRX a 30 h de molido (el Zr es solamente observado por DRX a 1 h de molido). Esto debido a los efectos experimentados durante el proceso de la mecano-síntesis. Además, se debe tener en cuenta la característica del Zr HCP de presentar planos de alta densidad atómica, lo cual facilita la destrucción de su estructura por las herramientas de molido.

- La segunda fase es denominada solución sólida cristalina, ss-Fe(Zr), localizada en una región comprendida entre los cristalitas de α -Fe o zona interfacial. La fase representa aproximadamente el 60 % del total de la muestra de acuerdo a los resultados de DRX, EXAFS y EMT. Los átomos de Fe (aproximadamente 93 % at.) se encuentran formando una estructura BCC y los átomos Zr (aproximadamente 7 % at.) se encuentran distorsionando la red del α -Fe a través de la sustitución de átomos de Zr en los sitios de Fe (no es posible observar una fase amorfa en las interfaces).

El modelo sobre la desestabilización de la fase cristalina y la formación de fases desordenadas de Miracle[110] y Senkov[111] sugiere que la red cristalina llega a ser inestable una vez que la red alcanza un valor crítico de tensión interna, causando un cambio en el número de coordinación. Según este modelo, los elementos solutos se distribuyen entre sitios sustitucionales y sitios intersticiales dependiendo de la razón de los radios atómicos R'/R , donde R' y R representan los radios atómicos de los átomos soluto y solvente, respectivamente. Si $R'/R < 0.8$ los átomos de soluto ocupan sitios intersticiales y si $R'/R > 0.82$ ocupan sitios sustitucionales. Sabiendo que $R_{Zr}=0.3186$ nm, $R_{Fe}=0.2482$ nm y $R_B=0.08$ nm; entonces los átomos de Zr ($R_{Zr}/R_{Fe} > 0.82$) estarían sustituyendo sitios de átomos de Fe y los átomos de B se encontrarían en sitios intersticiales (no observados en el presente trabajo). Resultado que confirmaría al obtenido por EXAFS a través de la disminución del número de coordinación, N , en las capas Fe \rightarrow Fe₃ (5.8) y Fe \rightarrow Fe₄ (4.4) en relación a las dos primeras capas del α -Fe. Además, Miracle[112] observó una directa correlación entre R_{Zr}/R_{Fe} y N (número de coordinación de los primeros vecinos más cercanos). Es decir, $R_{Zr}/R_{Fe}=1.28$ resultado que concuerda al número de átomos (~ 1) de Zr obtenido por EXAFS en la estructura de la ss-Fe(Zr).

De otro lado, no ha sido posible determinar la presencia de átomos de Boro en forma sustitucional o en los intersticios de la estructura BCC del Fe. Mientras que a través de los resultados por EMT se determina la formación de aglomerados (*clusters*) de aleaciones desordenadas Fe₂B y Fe₃B dentro de la zona intersticial o bordes de los nanocristales de α -Fe (formada por la ss-Fe(Zr)), y las mismas que son observadas a través de la distribución de campos hiperfinos en la Fig. 5.17.

Similares resultados fueron observados en aleaciones nanocristalinas Fe₉₀Zr₇B₃ producidos por enfriamiento rápido por rotación. En la primera cristalización[16, 17] observan una fase nanométrica de α -Fe dentro de una matriz amorfa y en la segunda cristalización (mayor temperatura que la anterior) se observa la nucleación de fases FeB, Fe₂B y Fe₃B dentro de la matriz amorfa.

En la Fig. 5.20 se muestra una representación esquemática de la aleación Fe₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis. La figura representa un resumen del análisis realizado por DRX, EMT y EXAFS. La fase α -Fe es representada por círculos de color gris oscuro y la ss-Fe(Zr) se encuentra en la interface o contornos de granos de los cristalitas de α -Fe. En

esta segunda fase los átomos de Fe son representados por círculos de color gris claros y los átomos de Zr por color negro claro. Además, los aglomerados Fe_2B y Fe_3B se encuentran dispersos dentro de la región que comprende la ss-Fe(Zr).

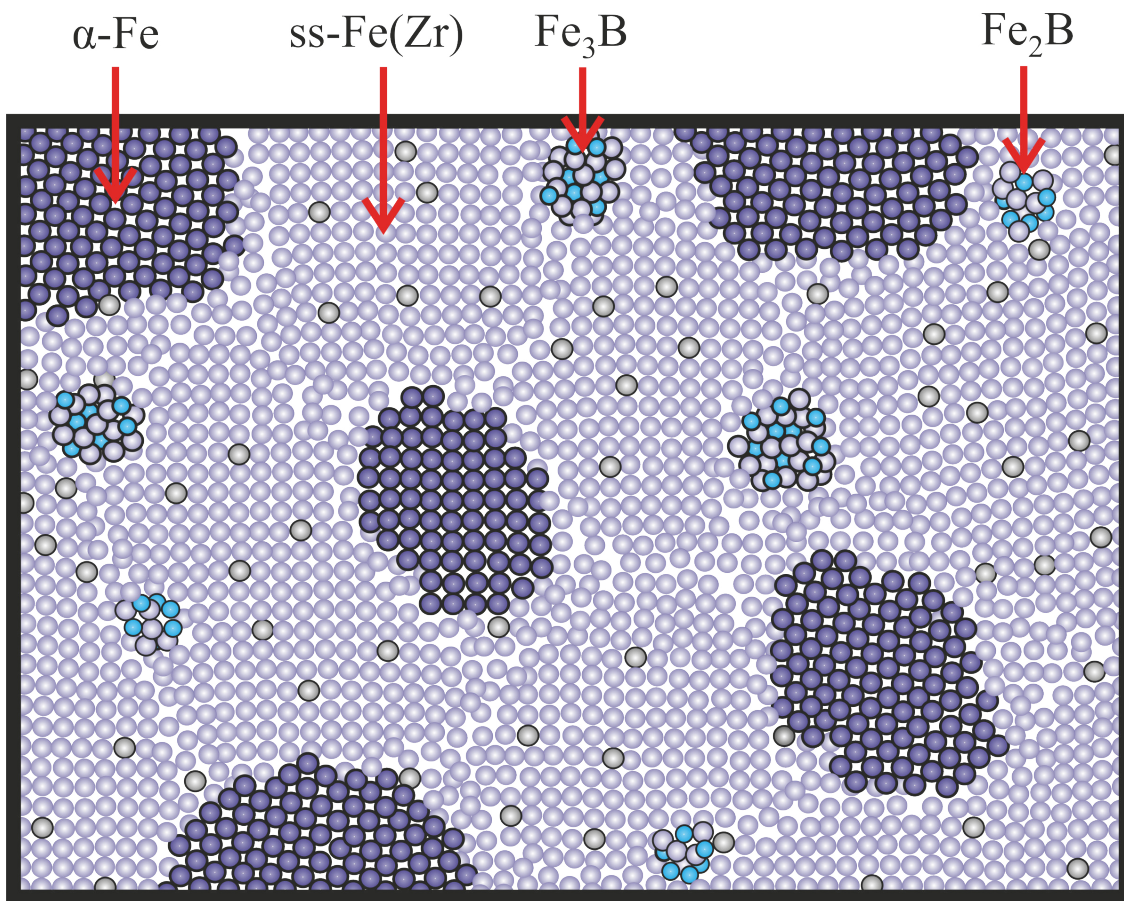


Figura 5.20: Representación gráfica de la estructura microgranular de la muestra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. En el gráfico se puede distinguir la fase $\alpha\text{-Fe}$, ss-Fe(Zr), y los aglomerados (*clusters*) Fe_2B y Fe_3B .

5.2.2. Sistema $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

Resultados de difracción de rayos X

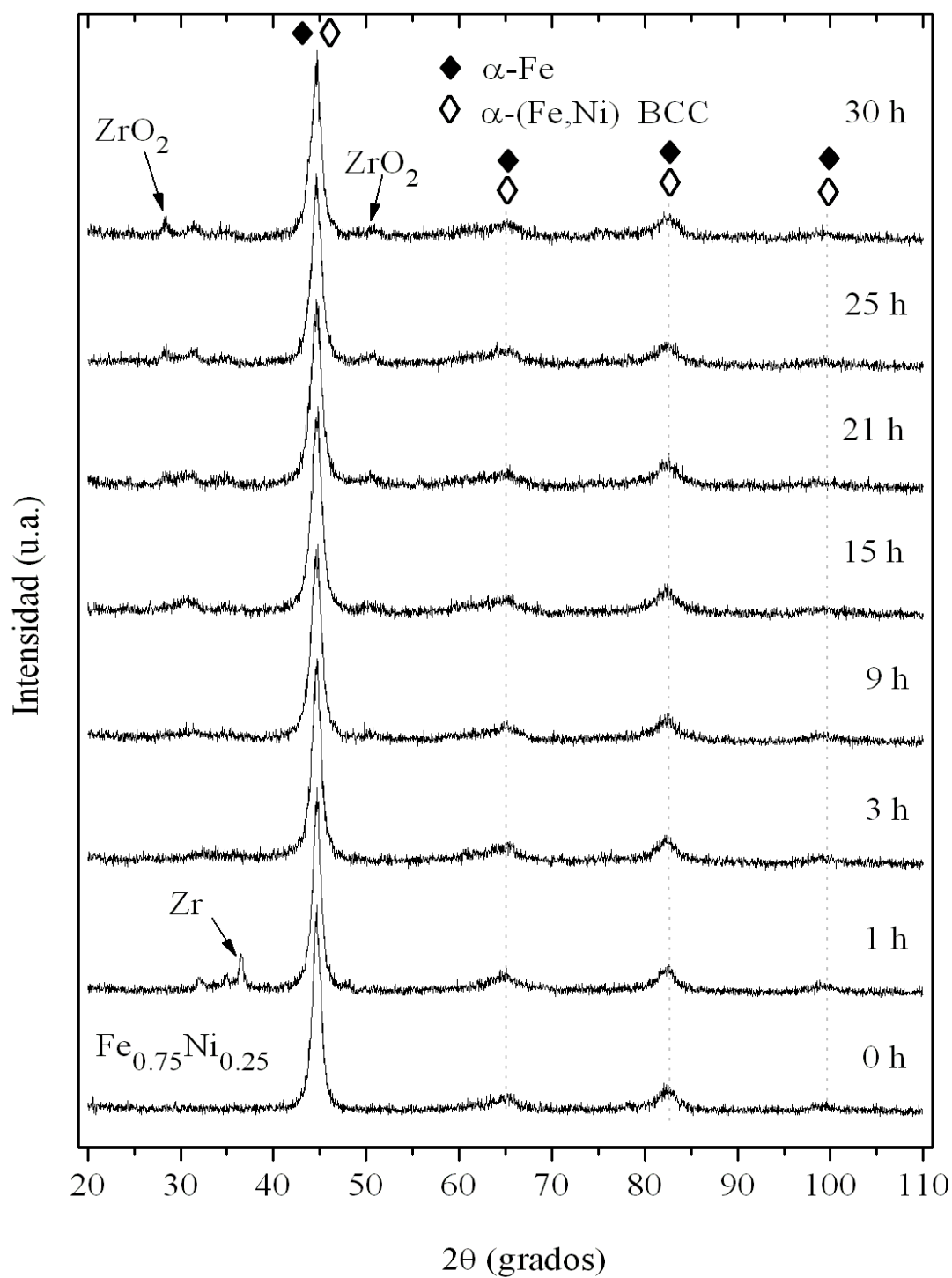


Figura 5.21: Difractogramas de rayos X de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en función del tiempo de mecano-síntesis.

La Fig. 5.21 muestra los DRX de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de molido, en donde se observa el ensanchamiento de los picos cristalográficos. Los DRX para tiempos de molido de 1 a 30 h presenta posición angulares de los picos similares a los obtenidos en la aleación precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 30 h de mecano-síntesis. Esto indica que las fases α -(Fe,Ni) BCC y α -Fe se mantienen durante el proceso de molido. Adicionalmente, en el DRX de 1 h de molido se observa picos correspondientes a los planos cristalográficos de Zirconio remanente (en la Fig. 5.21 se encuentra indicado con una flecha).

En el difractograma para 9 h se aprecia el surgimiento de picos relacionados a óxido de Zirconio (ZrO_2). Los picos principales de esta fase se encuentran indicados con flechas en la posiciones angulares $2\theta \sim 28.2$, $2\theta \sim 31.5$ y $2\theta \sim 50$ grados en la Fig. 5.21. Los picos de esta fase se hacen más intensos en la muestra de 30 h. La estructura del ZrO_2 es monoclinica con grupo espacial P21/c de acuerdo con su respectiva tarjeta ICSD⁵[113] N° 68782. Paralelamente, los picos relacionados a las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC se encuentran indicados en la Fig. 5.21.

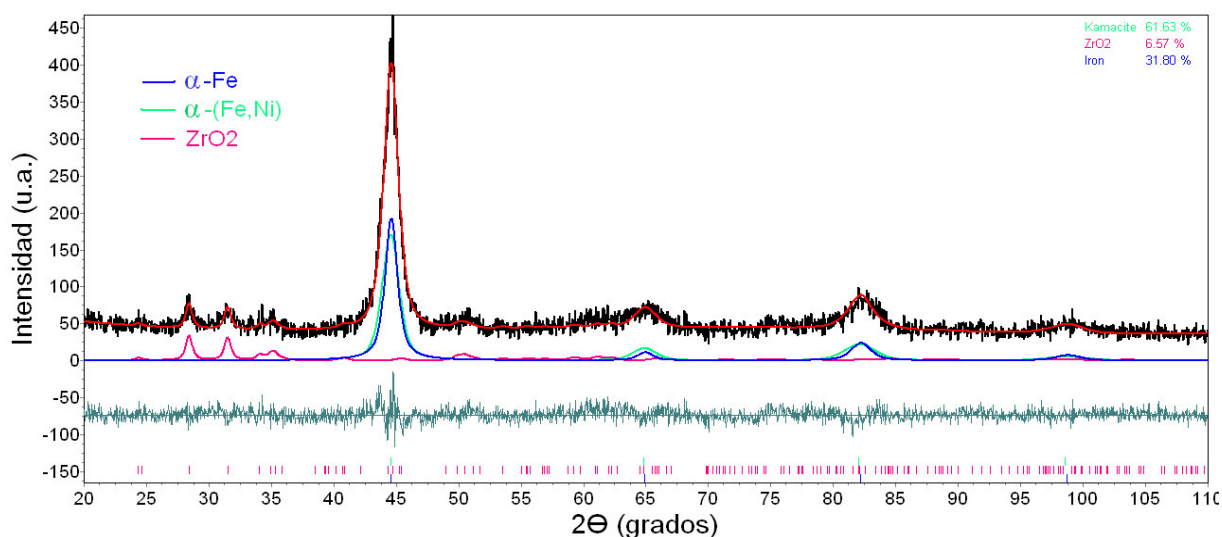


Figura 5.22: Resultado del refinamiento Rietveld del DRX de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para 30 h de mecano-síntesis. Los datos experimentales son indicados con una línea negra y los calculados con una línea roja. La línea inferior verde corresponde a la diferencia entre el observado y calculado.

En orden a obtener los parámetros estructurales y microestructurales del proceso de molido de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ se usó el método Rietveld de manera similar al procedimiento usado para los DRX de la muestra precursora. En la Fig. 5.22 se muestra el resultado del refinamiento del patrón de DRX y en la Tabla 5.9 se presentan los valores de los parámetros resultantes del refinamiento Rietveld de la muestra de 30 h de mecano-síntesis. En la Fig. 5.22 se muestra la desconvolución del DRX en los perfiles de difracción de las fases α -Fe (color azul),

⁵ICSD: Inorganic Crystal Structure Database.

α -(Fe,Ni) BCC (color verde) y el óxido de Zirconio (de color magenta). Asimismo, se muestra la diferencia de los datos calculados y experimentales en color verde oscuro. Es bueno mencionar que los difractogramas de 1, 3, 9, 15, 21, 25 h de molido presentan excesivo ruido, debido esencialmente a las condiciones de medida⁶ y a la alta densidad de dislocaciones y defectos puntuales experimentadas por aleaciones obtenidas por mecano-síntesis[11, 60].

Tabla 5.9: Resultado final del refinamiento Rietveld del DRX en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis. Tiempo de molido (t_{MS}), sitio Wyckoff, ocupancia (O_{cp}), tamaño de grano ($\langle D \rangle$), microtensión interna (rms) y porcentaje de participación de cada fase (x_f).

t_{MS} (h)	Fase	Átomo	Sitio Wyckoff	O_{cp}	Parámetros de red			$\langle D \rangle$ (nm)	rms (%)	x_f (%)
					a (Å)	b (Å)	c (Å)			
30	α -Fe	Fe	1a	1	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	10(4)	0.33(26)	32
	α -(Fe,Ni)	Fe	2a	0.91	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	12(5)	0.68(24)	62
		Ni	2a	0.09						
	ZrO ₂	Zr	4e	1	5.19(1)	5.08(1)	5.32(1)	18(4)	0.25(14)	6
		O	4e	1						
		O	4e	1						

En la Fig. 5.23(a) se muestran la evolución del tamaño de grano y en la Fig. 5.23(b) la microtensión interna del α -Fe para diferentes tiempos de mecano-síntesis. Se observa una leve disminución del tamaño de grano de 24 nm en la muestra precursora hacia 11 nm después de 30 h de molido ; mientras que, el valor de la microtensión interna se mantiene constante dentro del error estadístico en 0.35 % para todos los tiempos.

La Fig. 5.24(a) muestra la variación del tamaño de grano y la Fig. 5.24(b) la microtensión interna conforme transcurre el tiempo de mecano-síntesis en la fase α -(Fe,Ni) BCC.

⁶Se debe mencionar que la cantidad de masa en las medidas de DRX es aproximadamente de 50 mg en un portamuestras de fondo cero *zero background holder*. Estos portamuestras son monocristales de cuarzo o silicio cortados a lo largo de una dirección de la red recíproca en la cual no ocurre la difracción, posteriormente son pulidos quedando ópticamente planos. Frecuentemente se observa errores de desplazamiento en este tipo portamuestras[114].

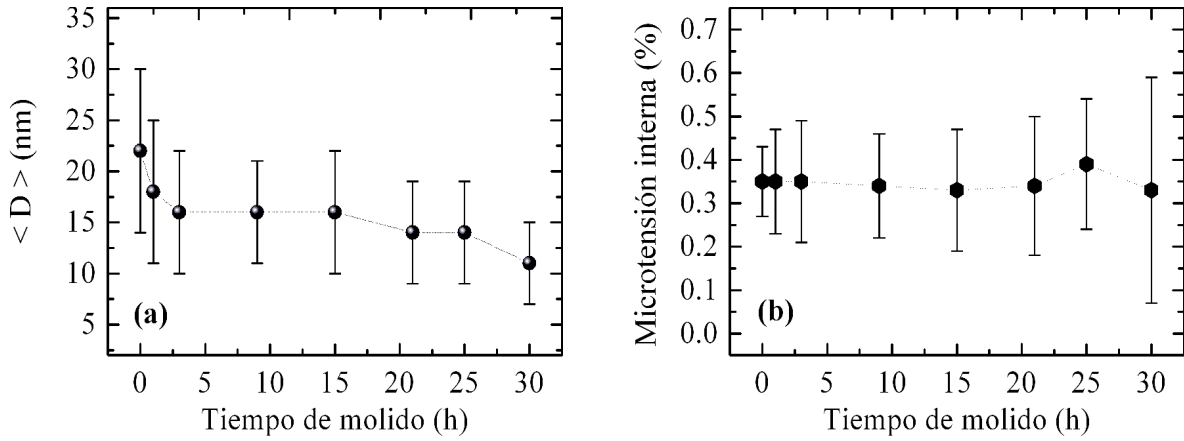


Figura 5.23: (a) Evolución del tamaño de grano (D) y (b) microtensión interna (rsm) de la fase α -Fe en función del tiempo de molido.

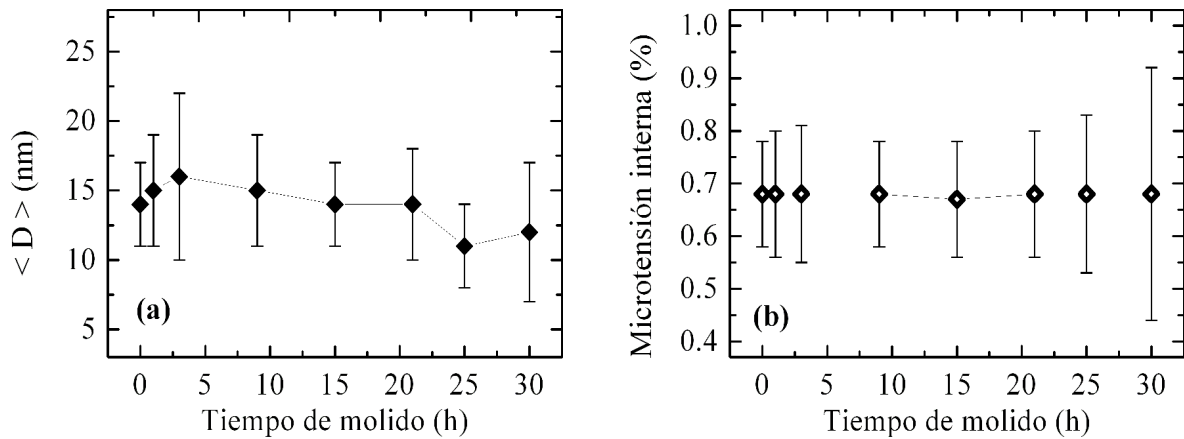


Figura 5.24: (a) Evolución del tamaño de grano (D) y (b) microtensión interna (rsm) de la fase α -(Fe,Ni) BCC en función del tiempo de molido.

En la Fig. 5.24(a) se puede observar una leve disminución del tamaño de grano de ~ 14 nm en la muestra precursora ($\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 30 h de mecano-síntesis) hacia ~ 12 nm en la aleación ($\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$) $_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para 30 h de mecano-síntesis. Es importante resaltar que el valor del tamaño de grano está dentro los valores encontrados en aleaciones nanoestructuradas producidas por mecano-síntesis[20, 100, 101]. De otro lado, los valores de la microtensión interna mostrados en la Fig. 5.24(b) no experimentan variación durante los tiempos de mecano-síntesis.

En la Fig. 5.25(a) y en la Fig. 5.25(b) son mostrados la evolución de los parámetros de red de las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC, respectivamente. En la Fig. 5.25(a) se observa un leve crecimiento del parámetro de red del α -Fe hasta alcanzar el valor de $2.87(1)$ Å en la muestra final.

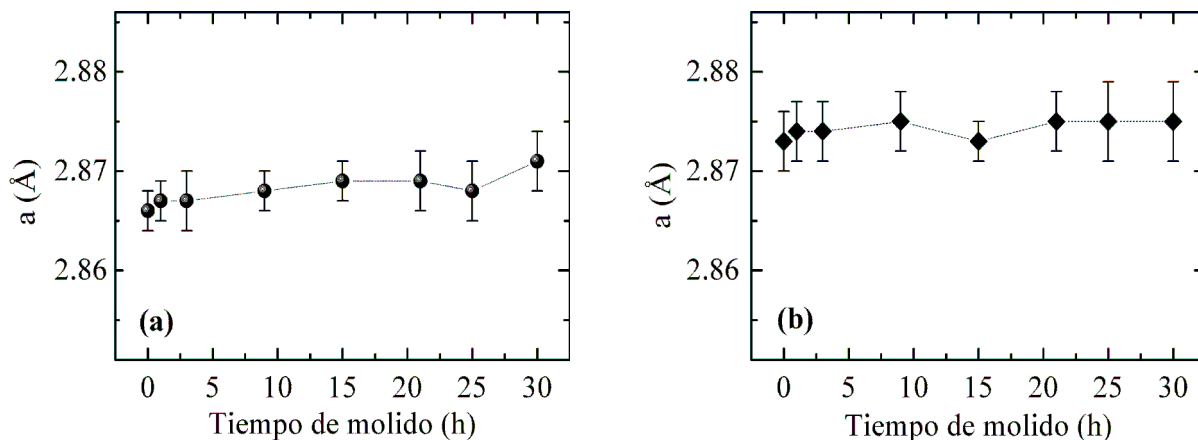


Figura 5.25: Evolución de los parámetros de red de las fases (a) α -Fe y (b) α -(Fe,Ni) BCC en función del tiempo de mecano-síntesis.

Mientras que, en la Fig. 5.25(b) el parámetro de red de la fase α -(Fe,Ni) BCC no cambia significativamente, pero el valor a 30 h de molido (2.87(1) Å) es similar al obtenido para α -Fe (~ 2.87 Å).

Resultados de espectroscopia Mössbauer

En la Fig. 5.26 se muestran los espectros Mössbauer de la aleaciones $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, producidas para diferentes tiempos de mecano-síntesis, tales como se encuentran indicadas. Los parámetros hiperfinos se muestran en la Tabla 5.10. Los espectros Mössbauer de esta aleación presentan seis líneas de absorción resonante, indicando que la aleación presenta las mismas fases magnéticas observadas en el precursor $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. Además, en la parte central aparece un singlete relacionado a una fase paramagnética. La presencia de las líneas 1 y 6, anchas en los espectros Mössbauer, son características de aleaciones que presentan desorden estructural y químico[85, 18], lo que lleva a confirmar la presencia de la fase desordenada α -(Fe,Ni) BCC y la fase que presenta desorden estructural y químico, s -(Fe,Ni) FCC.

Los espectros fueron analizados tomando en cuenta los resultados obtenidos en la aleación precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. El ajuste se realizó con dos sitios magnéticos relacionados a las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC, un sitio no magnético atribuido a la fase γ -(Fe,Ni)p y una distribución de 40 sitios magnéticos no equivalentes asignada a la fase s -(Fe,Ni). El sitio magnético atribuidos a la fase α -Fe con sus parámetros Mössbauer característicos permanece en todos los tiempos de molido; tal como se puede observar en la Tabla 5.10. Además, la fase α -Fe experimenta una disminución en el porcentaje del área de absorción del espectro (disminuye de ~ 17 % en el precursor hacia el ~ 13 % en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de molido). Esto indica que la cantidad de Fe inicial disminuyen durante el proceso de molido con el ingreso del Zr y B; tal como se muestra en la Fig. 5.27(a).

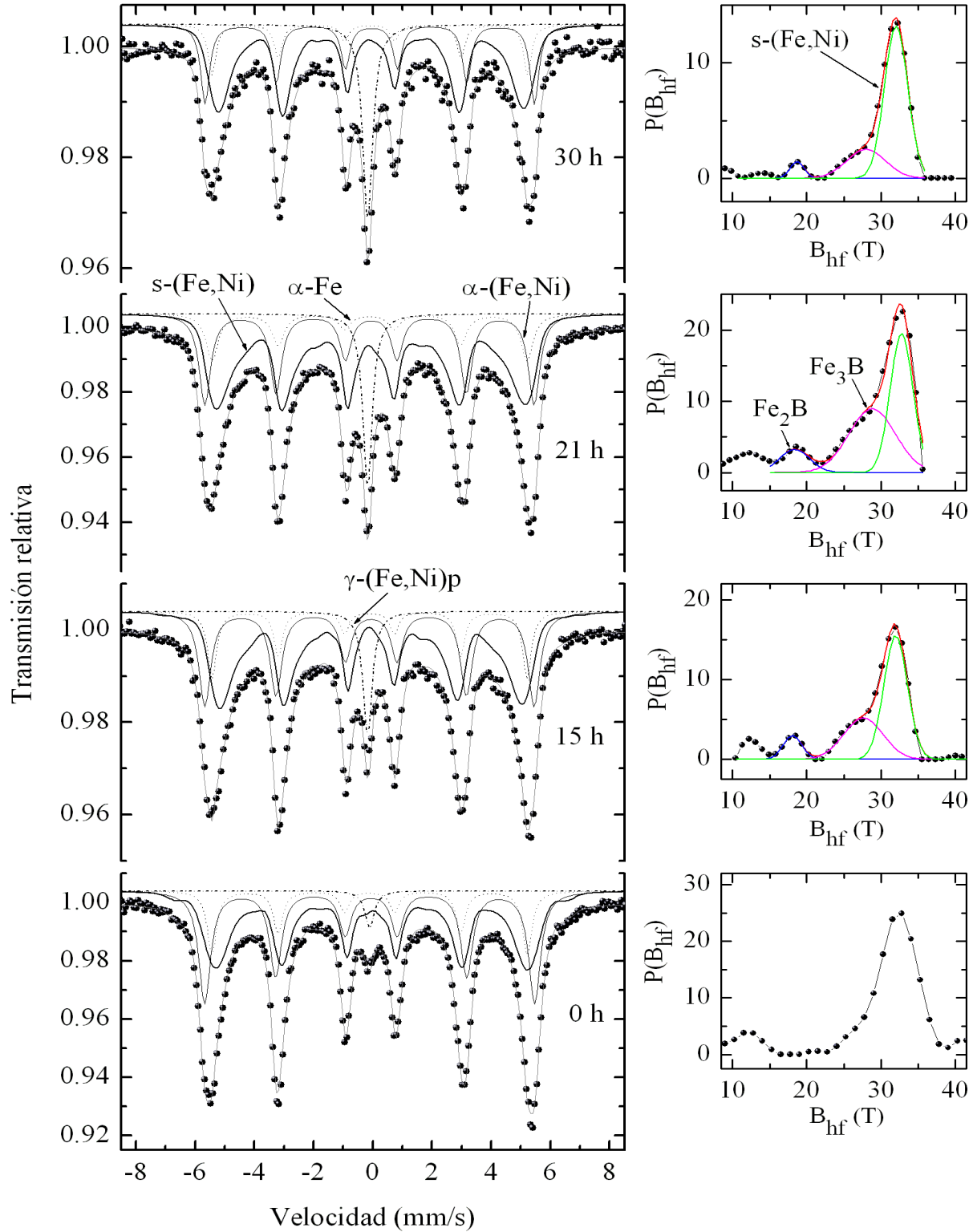


Figura 5.26: Espectros Mössbauer del sistema $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. A la derecha de cada espectro se observa la distribución de campos magnéticos hiperfinos relacionada a la fase $s\text{-(Fe,Ni)}$.

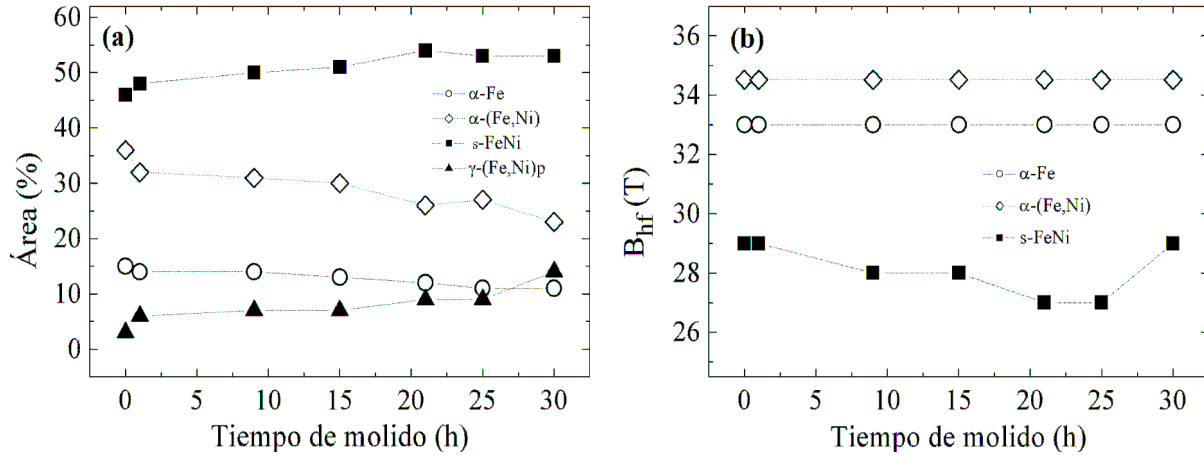


Figura 5.27: Dependencia de: (a) las áreas de absorción, y (b) del B_{hf} en función del tiempo de molido de las fases α -Fe (\circ), α -(Fe,Ni) BCC (\diamond), s -(Fe,Ni) (\blacksquare) y γ -(Fe,Ni)p (\blacktriangle).

El segundo sitio magnético está asociado a la fase α -(Fe,Ni) BCC. Esta fase permanece durante todos los tiempos de molido y sus porcentajes de área de absorción disminuyen de 36(2) % en la muestra precursora hacia 23(2) % a 30 h de molido, como se aprecia en la Tabla 5.10 y en la Fig. 5.27(a). Los parámetros hiperfinos se encuentran de acuerdo a los reportes referenciados en la sección 5.1.1 de las muestras precursoras para la aleación $Fe_{0.75}Ni_{0.25}$ (observar la conservación del valor del B_{hf} en la Fig. 5.27(b)).

El sitio no magnético es ajustado con un singlete y se le denomina γ -(Fe,Ni)p de probable comportamiento paramagnético observado también en la muestra precursora y donde se puede notar que experimenta un crecimiento del ~ 3 % (de 0 h) hacia ~ 14 % (a 30 h) en la participación del área de absorción del espectro Mössbauer.

Por último, la fase denominada s -(Fe,Ni) fue ajustada con una distribución de 40 sitios magnéticos no equivalentes. Esta fase mantiene las características estructurales y químicas de la muestra precursora. La variación de las probabilidades de distribuciones del campo magnético hiperfino, B_{hf} , mostradas a la derecha de la Fig. 5.26 permiten observar cambios en la región comprendida aproximadamente entre 23 y 28 T, posiblemente originados por la perturbación del ingreso del Zr y B. Es más, dentro de las probabilidades de distribuciones del campo magnético hiperfino se encuentran las fases desordenadas de Fe_2B y Fe_3B observadas a partir de las curvas de la probabilidad $P(B_{hf})$ (observar el lado derecho de la Fig. 5.26), las cuales se encuentran divididas en tres componentes gaussianas simétricas, equivalentes a tres entornos locales de Fe diferentes. La primera componente se encuentra en el rango $17 \text{ T} \leq B_{hf} \leq 23 \text{ T}$, correspondiente a la fase Fe_2B ; la segunda se encuentra en el rango de $24 \text{ T} \leq B_{hf} \leq 29 \text{ T}$, atribuido a la fase Fe_3B (los rangos de valores del B_{hf} se encuentran de acuerdo a los reportes de T. Nasu y colaboradores[103] y M.M. Abd-Elmeguid y colaboradores[102]); la tercera componente se encuentra comprendida en el rango $29 \text{ T} \leq B_{hf} \leq 35 \text{ T}$ atribuida a la fase s -(Fe,Ni).

Tabla 5.10: Parámetros Mössbauer de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. En la Tabla se observa los valores del corrimiento isomérico (δ), corrimiento cuadrupolar (2ε), el ancho a media altura (Γ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) y el porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Muestra	t_{MS} (h)	Fase	δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	2ε (mm/s)	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)	(x_f) (%)
$\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	30	α -Fe	0.001(3)	33.0(1)	0.29(1)			15(2)
		s -(Fe,Ni)	0.118(30)		0.36(1)		29(8)	46(2)
		α -(Fe,Ni)	0.049(5)	34.4(2)	0.38(3)	-0.06(2)		36(2)
		γ -(Fe,Ni)p	0.025(8)		0.38(1)			3(2)
M2	1	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(1)			14(2)
		s -(Fe,Ni)	0.044(50)		0.36(1)		29(7)	48(2)
		α -(Fe,Ni)	0.030(8)	34.5(3)	0.37(3)	-0.06(2)		32(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.034(50)		0.38(2)			6(2)
	9	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(3)			14(2)
		s -(Fe,Ni)	0.0279(40)		0.36(1)		28(7)	50(2)
		α -(Fe,Ni)	0.030(4)	34.5(2)	0.37(2)	-0.06(1)		31(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.058(40)		0.38(1)			6(2)
	15	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(1)			13(2)
		s -(Fe,Ni)	0.086(34)		0.36(1)		28(6)	51(2)
		α -(Fe,Ni)	0.034(2)	34.5(1)	0.37(1)	-0.06(2)		30(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.050(30)		0.38(1)			7(2)
	21	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(2)			12(2)
		s -(Fe,Ni)	0.018(45)		0.36(1)		27(8)	54(2)
		α -(Fe,Ni)	0.030(2)	34.5(2)	0.37(2)	-0.06(1)		26(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.058(35)		0.38(1)			9(2)
	25	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(1)			11(2)
		s -(Fe,Ni)	0.024(47)		0.36(1)		27(8)	53(2)
		α -(Fe,Ni)	0.033(8)	34.5(2)	0.37(2)	-0.06(1)		27(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.058(40)		0.38(1)			9(2)
	30	α -Fe	0.001(3)	33.0(2)	0.29(1)			11(2)
		s -(Fe,Ni)	0.031(36)		0.36(1)		29(6)	53(2)
		α -(Fe,Ni)	0.030(8)	34.5(2)	0.37(2)	-0.06(1)		23(2)
		γ -(Fe,Ni)p	-0.058(40)		0.38(1)			13(2)

Resultados de los análisis de la estructura fina por absorción de rayos X extendidos (EXAFS)

En la Fig. 5.28(a) se muestra el espectro EXAFS $k^2\chi(k)$ en el borde K_α del Fe de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis en comparación a la muestra de referencia $\alpha\text{-Fe}$ y en la Fig. 5.28(b) se muestra sus respectivas transformadas de Fourier de $k^2\chi(k)$. A partir de la Fig. 5.28(a) se puede observar que las oscilaciones de la muestra experimentan una ligera variación en comparación a las oscilaciones del $\alpha\text{-Fe}$. Esto indica que los entornos locales de los átomos de Fe adquieren desorden estructural durante el desarrollo de la aleación.

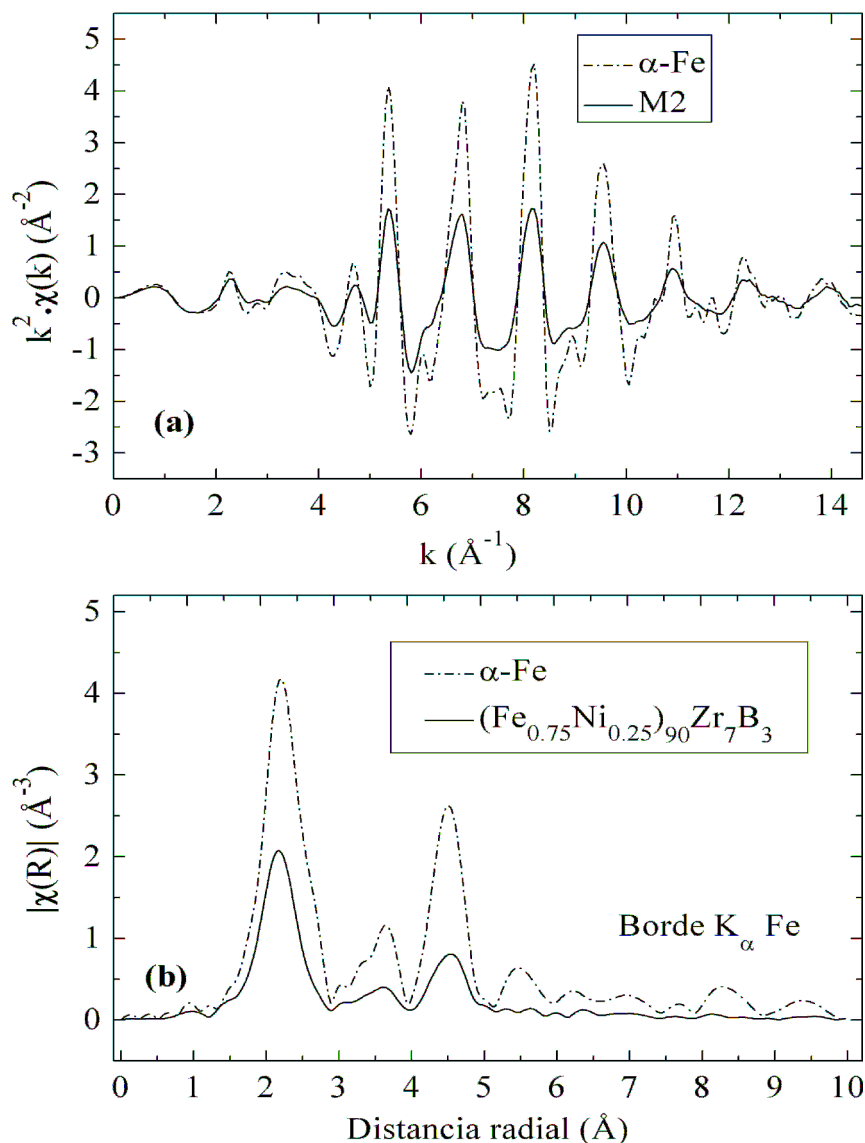


Figura 5.28: Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis y el $\alpha\text{-Fe}$ (muestra sin moler) en el borde K del Fe: (a) espectros $k^2\chi(k)$, y (b) transformadas de Fourier de sus espectros.

La disminución de la amplitud de la transformada de Fourier $k^2\chi(k)$ observada en la Fig. 5.28(b) indica que el número de coordinación del átomo central de Fe experimenta cambios estructurales durante el proceso de mecano-síntesis. Sin embargo, en la misma figura se observa que los tres primeros picos mantienen la posición de la muestra de referencia α -Fe. Esto determina que debe existir una estructura BCC pero con algún nivel de desorden químico. Este resultado concuerda con presencia de las fases α -Fe y α -(Fe,Ni), obtenidas del análisis por DRX y EMT. El ajuste de la transformada de Fourier de los espectros EXAFS, $k^2\chi(k)$, se realizó de acuerdo a los resultados obtenidos por EMT y del análisis obtenido por el método de refinamiento Rietveld[57] del DRX. El tratamiento y la extracción de los datos experimentales EXAFS se realizaron usando el programa *Athenas*, el análisis fue realizado con el programa *Artemis* y el ingreso de datos estructurales iniciales con el programa *Atom*. Todos estos programas se encuentran optimizados en el paquete *Demeter* desarrollado por B. Ravel y M. Newville[73]. El procedimiento de ajuste del espectro EXAFS se encuentra detallado en la sección 3.3.3.

Los datos fueron ajustados en el espacio real (R) a partir de modelos teóricos construidos con el programa FEFF[67]. Los parámetros estructurales para la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (30 h de mecano-síntesis) se ajustaron en base a la teoría de dispersión simple propuesta por Stern[68]. Las oscilaciones EXAFS ($k^2\chi(k)$) del espacio k fueron convertidas al espacio real (R) a través de la transformada de Fourier. El rango del ajuste es determinado por una ventana de Hanning, la cual se encuentra en el rango de 1.2 - 2.9 Å, la misma que se observa en la Fig. 5.29 (a) a través de un rectángulo con líneas de color verde. El análisis de la muestra se realizó solamente para el primer pico de la transformada de Fourier, de donde se obtienen en forma cuantitativa los parámetros estructurales (especialmente el número de coordinación (N), la distancia radial (R) de cada una de las capas, el factor de reducción (S_0^2) y el parámetro relacionado al desorden estructural (σ^2)) por el método de mínimos cuadrados.

Considerando que la formación de las fases α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC, γ -(Fe,Ni)p y s -(Fe,Ni) son resultados del análisis del DRX y EMT de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis, el ajuste del espectro EXAFS se realizó agrupando las fases en dos grupos: A y B. El grupo A se encuentra constituido por las fases γ -(Fe,Ni)p y s -(Fe,Ni), y el grupo B está formado por las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC. La determinación de la fracción para cada grupo de fases fue realizado usando el factor de reducción⁷[104], Este término está directamente relacionado a la amplitud del espectro EXAFS como se puede observar en la ecuación 3.49. El valor asumido para este parámetro es $S_0^2 = 1.0$ el cual se encuentra dentro de los valores, 0.7 - 1.0, reportados por Rehr[67, 104]. Para la determinación de la fracción de cada grupo de fases se asume x_1 como la representación de la fracción del grupo B y $(1 - x_1)$ representación del grupo A. Los resultados obtenidos en forma porcentual son de 33(4) % para el grupo de fases B y 67(4) % para el grupo de fases A. Estos valores se encuentran dentro del rango de los resultados obtenidos por EMT (la suma porcentual de la fase α -Fe (~ 11 %) y la fase α -(Fe,Ni) BCC (~ 23 %) es de ~ 34 %, tal como se puede observar en la Tabla 5.10).

⁷En la literatura inglesa: *The Passive Electron Reduction Factor*.

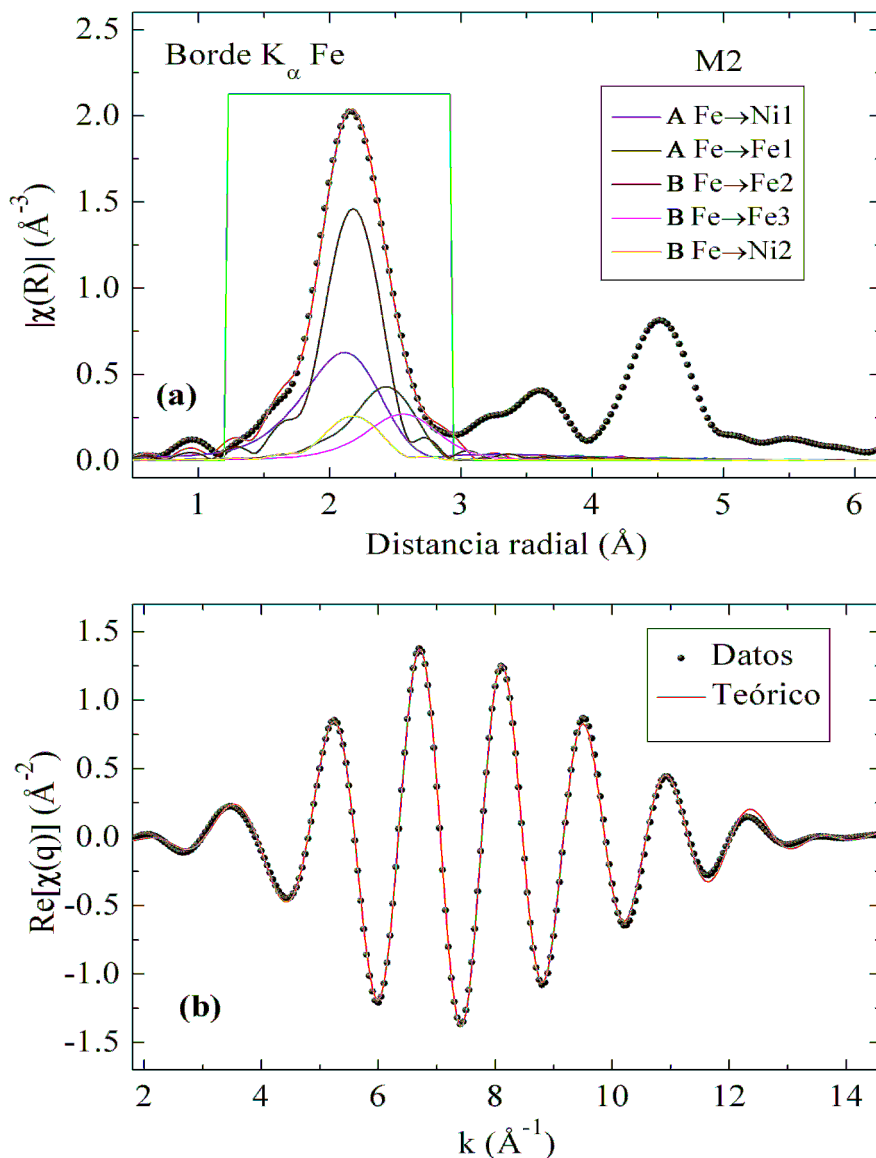


Figura 5.29: (a) Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_{α} del Fe correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) (puntos de color negro) y el ajuste dentro de la ventana Hanning (línea sólida de color rojo). (b) Inversa de la transformada de Fourier correspondiente a la señal experimental y a la función de ajuste del primer pico.

En la Fig. 5.29(a) se muestra el ajuste realizado a la transformada de Fourier del espectro EXAFS de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. Se puede observar los dos grupos de fases A y B.

El grupo A de las fases s -(Fe,Ni) y γ -(Fe,Ni)p es representado a través de dos coordinaciones: Fe→Fe₁ y Fe→Ni₁ con distancias radiales de 2.83(1) y 2.53(1) \AA , respectivamente. El

número de átomos de Fe en la coordinación $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$ es aproximadamente 3 y en la capa $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_1$ el número de átomos Ni es de 7. En suma, el número total de átomos más cercanos al átomo Fe de referencia es de ~ 10 . Por ello, se determina que las fases $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ no tienen el número de átomos necesarios para formar estructuras ordenadas si consideramos, por ejemplo, que en la primera coordinación en una estructura FCC ideal es de 12 átomos. Más aún, si las distancias radiales de las coordinaciones $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$ (2.83(1) Å) y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_1$ (2.53(1) Å) son diferentes. Así también, los resultados no corresponden a una estructura BCC regular donde la primera coordinación es de 8 átomos y la segunda de 6 átomos. Entonces, los resultados de las distancias radiales y los números de coordinación serían atribuidas a las fases desordenadas $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$. Además, los valores pronunciados del parámetro relacionado al desorden estructural para las dos coordinaciones $\sigma^2 = 18 \times 10^{-3}$ y $\sigma^2 = 9 \times 10^{-3}$ Å² son característicos de fases desordenadas.

El grupo de fases B con estructuras BCC (resultados de DRX y EMT) es representada por las capas $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ con distancias radiales de 2.48(1), 2.87(1) y 2.48(1) Å, respectivamente. Observamos que la suma total de átomos de las coordinaciones $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ (6.1) y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ (1.1) es igual 7.5. Este valor es muy próximo al número de átomos en la primera coordinación de una estructura BCC regular (8 átomos). Asimismo, las distancias radiales de $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ (2.48(1) Å) y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ (2.48(1) Å) son valores similares a la distancia radial de la primera coordinación de las fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$. La distancia radial de la coordinación de $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3$ (2.87(1) Å) es similar al parámetro de red determinado por refinamiento Rietveld para las fases $\alpha\text{-Fe}$ (2.87(1) Å) y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ (2.87(1) Å). Más aún, el número de coordinación, 5, es próximo al valor de la segunda coordinación de una estructura BCC regular (6). Además, el número de átomos de Fe en las capas $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3$ es ~ 11 , el cual representa el 91 % at., cantidad que se encuentra dentro del rango obtenido por L. Hong[81] y E. Lima[84] para la formación de la fase $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC.

Tabla 5.11: Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_α del Fe de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada grupo de fases (x_f), el desorden atómico (σ^2), el porcentaje atómico (% at.), el número de coordinación (N) y la distancia radial (R).

Aleación	Grupo	Capa	Borde	Tipo de átomo	R (Å)	N	% at.	σ^2 (Å ²)	x_f (%)
M2	A	1	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$	2.83(1)	2.7	27.55	0.018	67(4)
		2	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_1$	2.53(1)	7.1	72.45	0.009	
	B	3	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$	2.48(1)	6.4	51.2	0.004	33(4)
		4	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3$	2.87(1)	5.0	40.0	0.014	
		5	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$	2.48(1)	1.1	8.8	0.004	

En suma, el modelo propuesto para el ajuste de los datos EXAFS en el borde K_α de Fe determina la presencia de las fases $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC, $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ en la muestra

(Fe_{0.75}Ni_{0.25})₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis, resultado que concuerdan con los obtenidos por DRX y EMT. Los parámetros estructurales resultado del ajuste se encuentran en la Tabla N° 5.11.

En la Fig. 5.30(a) se muestran las oscilaciones EXAFS, $k^2\chi(k)$, en el borde K_α del Ni de la muestra (Fe_{0.75}Ni_{0.25})₉₀Zr₇B₃ (M2) de 30 h de mecano-síntesis en comparación con una muestra granular padrón de Ni y en la Fig. 5.30(b) la transformada de Fourier de los respectivos espectros.

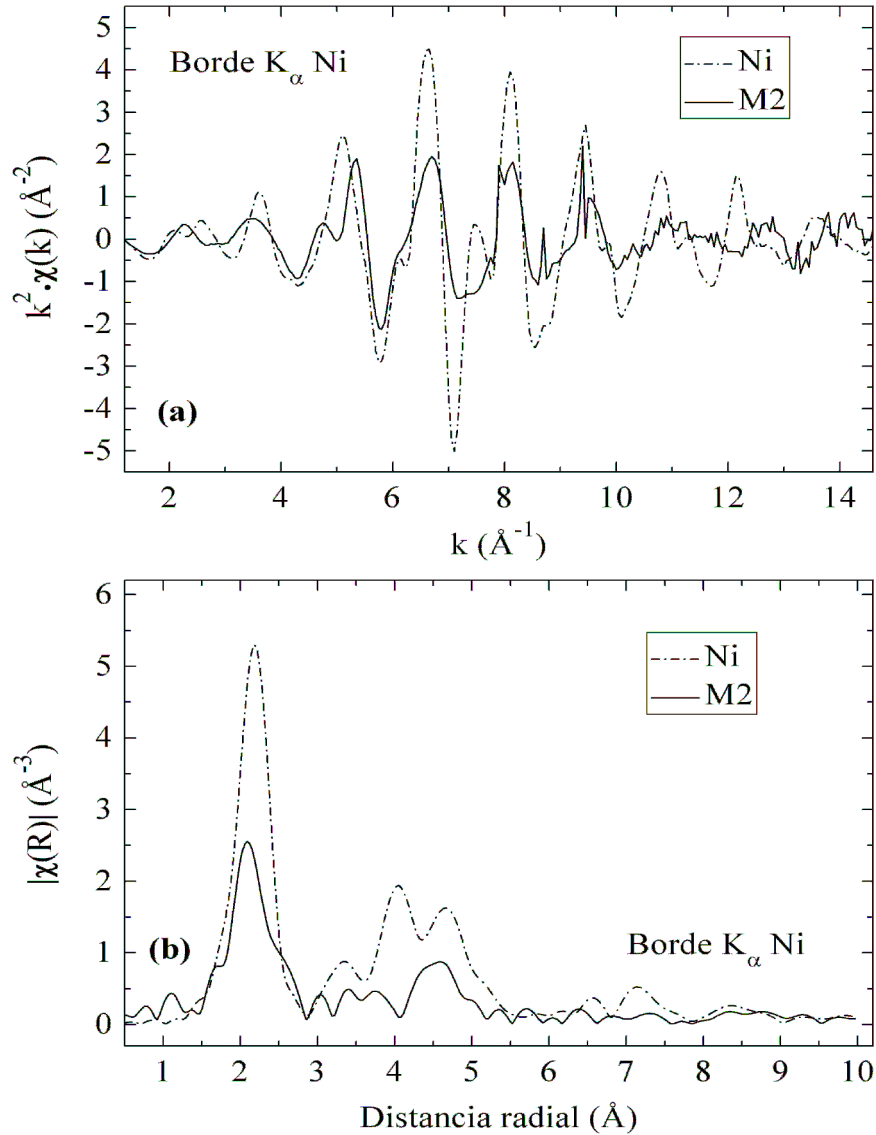


Figura 5.30: Datos experimentales EXAFS de la aleación (Fe_{0.75}Ni_{0.25})₉₀Zr₇B₃ (M2) y muestra granular de Ni en el borde K_α del Ni. (a) Comparación de los espectros $k^2\chi(k)$, y (b) las respectivas transformadas de Fourier de sus espectros.

En los gráficos se observa claramente la diferencia de las oscilaciones y las amplitudes de las

dos muestras. En la Fig. 5.30(b) se muestra los picos de la transformada de Fourier de los espectros EXAFS de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h y del Ni. Se observa que las posiciones de los picos son marcadamente diferentes. Esto indicaría que el entorno local del átomo de Ni ha cambiado significativamente en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.

El ajuste del espectro EXAFS en el borde K_α del Ni de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis se realizó de forma similar al realizado a la transformada de Fourier del espectro EXAFS en el borde K_α del Fe. Las cuatro fases observadas $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$, $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ se agruparon en dos grupos: el grupo A reúne a las fases $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$, y el grupo B a las fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC. La determinación de la fracción de cada grupo de fases fue realizado usando factor de reducción[67]. El valor asumido para este parámetro es $S_o^2 = 1.0$, el cual se encuentra dentro del rango 0.7-1.0 reportados por Rehr[104, 67]. Para la determinación de la fracción de cada grupo de fases se asume x_1 como la representación del grupo A (fases $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$) y $1 - x_1$ como la representación del grupo B (fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC). Los resultados porcentuales obtenidos para el grupo A es 67(4) % y el grupo B es 33(4) %. Estos valores porcentuales se encuentran dentro del rango de los resultados obtenidos por DRX y EMT, inclusive, con los resultados obtenidos por EXAFS en el borde K_α del Fe.

En la Fig. 5.31 (a) se muestra los resultados del ajuste de la transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde K_α del Ni para la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. Asimismo, en la Fig. 5.31(b) se muestra la inversa de la transformada de Fourier de $k^2\chi(k)$ correspondientes a la señal experimental y a la función de ajuste en el primer pico. En la Fig. 5.31(a) se puede distinguir los dos grupos de fases: A ($s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$) y B ($\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC). Los dos grupos de fases se encuentran representadas por cinco coordinaciones o capas simples, tal como se muestra en la Fig 5.31(a) y en la Tabla 5.12.

El grupo de fases A: $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ está compuesta por las coordinaciones $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$ con distancias radiales de 2.45(1) y 2.60(1) Å, respectivamente. A su vez, el número de coordinaciones de $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$ es ~ 5 y ~ 4 , respectivamente. Estas características no representan las estructuras ordenadas determinadas por DRX ($\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC). Sin embargo, los valores elevados de los parámetros relacionados al desorden estructural, σ^2 , determina que las dos coordinaciones corresponden a las fases desordenadas observadas por EMT.

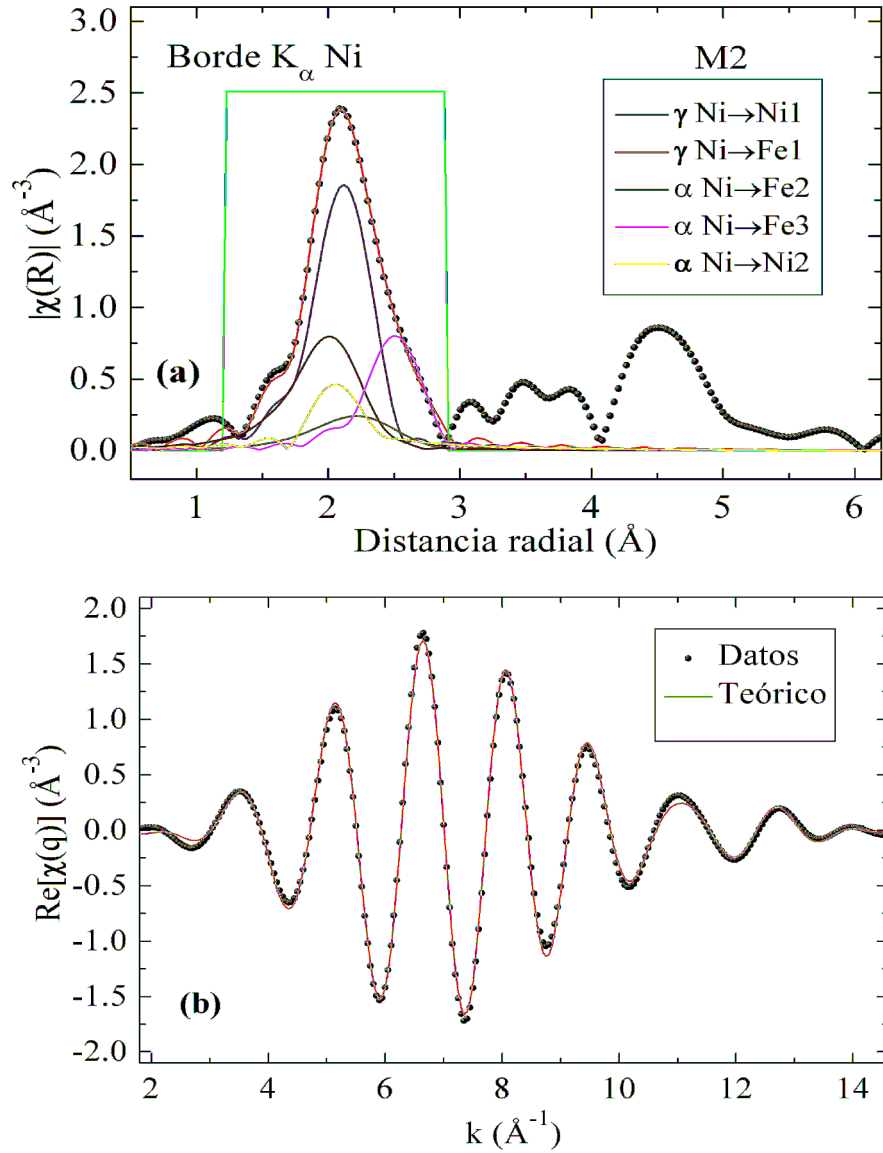


Figura 5.31: (a) transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K_{α} del Ni correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) (puntos de color negro) y la línea de ajuste dentro de la ventana Hanning (línea sólida de color rojo). (b) Inversa de la transformada de Fourier correspondiente a la señal experimental y a la función de ajuste en el primer pico.

El grupo de fases B, α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC están representadas por tres capas: Ni→Fe₂, Ni→Fe₃ y Ni→Ni₂ con distancias radiales 2.38(1), 2.86(1) y 2.38(1) Å, respectivamente. Los valores de las distancias radiales de las coordinaciones Ni→Fe₂ y Ni→Ni₂ representan la primera coordinación de la estructura BCC con 6.7 y 0.6 átomos, respectivamente. Es más, la suma total de átomos en las dos capas es ~ 8 , valor que corresponde al número de átomos de la primera coordinación en una estructura BCC. La segunda coordinación Ni→Fe₃ tiene ~ 5 átomos, este

valor es próximo al número de átomos de la segunda coordinación (6 átomos) de una estructura BCC regular y la distancia radial de 2.86(1) Å corresponde al valor promedio de los parámetros de red de las fases α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC (observar los valores de los parámetros de red obtenidos en el refinamiento Rietveld en la Tabla 5.9). Además, el número de átomos de Fe en las tres coordinaciones es de ~ 11 , lo que representa ~ 95 % at. del total de la muestra. Este porcentaje atómico se encuentra dentro del rango reportado por L. Hong[81] y E. Lima[84] para la formación de la fase α -(Fe,Ni) BCC.

Tabla 5.12: Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde k_α del Ni de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M2) de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada grupo de fases (x_f), el desorden estructural (σ^2), el porcentaje atómico (% at.), el número de coordinación (N) y la distancia radial (R).

Aleación	Grupo	Capa	Borde	Tipo de átomo	R (Å)	N	% at.	σ^2 (Å ²)	x_f (%)
M2	A	1	Ni K_α	Ni→Ni ₁	2.45(1)	5.1	58.63	0.006	67(4)
		2	Ni K_α	Ni→Fe ₁	2.60(1)	3.6	41.37	0.020	
	B	3	Ni K_α	Ni→Fe ₂	2.38(1)	6.7	56.30	0.010	33(4)
		4	Ni K_α	Ni→Fe ₃	2.86(1)	4.6	38.66	0.004	
		5	Ni K_α	Ni→Ni ₂	2.38(1)	0.6	5.04	0.003	

Finalmente, si en el grupo de fases A se compara la distancia radial de la capa Ni→Fe₁ (2.60(1) Å) en el borde K_α de Ni y la distancia radial de la coordinación Fe→Ni₁ (2.53(1) Å) en el borde de K de Fe, se determina que las distancias radiales medias desde los dos diferentes entornos locales son muy próximos. De igual forma, en el grupo de fases B la distancia radial de la capa Ni→Fe₂ (2.38(1) Å) en el borde K_α de Ni y la distancia radial de la coordinación Fe→Ni₂ (2.48(1) Å) en el borde K de Fe, tienen valores similares. Esto determina que las distancias radiales medidas desde los bordes K del Fe y Ni, son prácticamente iguales en sus respectivas esferas de coordinación. En conclusión, los resultados obtenidos de los espectros EXAFS de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ en los bordes K_α del Fe y Ni confirma la presencia de las fases ordenadas α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC y las fases desordenadas s -(Fe,Ni), γ -(Fe,Ni)p.

Durante el proceso de ajuste solo se consideró los pares Fe→Fe y Fe→Ni (distancia radial desde el átomo central, Fe, hacia los vecinos más cercanos: Fe o Ni) o los pares Ni→Ni y Ni→Fe (distancia radial desde el átomo central, Ni, hacia los vecinos más cercanos: Fe o Ni). Los pares Fe→Zr y Fe→B no se encuentran incluidos en el ajuste. En el caso de Fe→B, se consideró el pequeño valor del factor de dispersión atómico del Boro en relación a los metales de transición Fe y Ni. Así como también, la pequeña concentración de Boro (3 % at.) en la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Estas características no contribuyen significativamente en la amplitud de la transformada de Fourier del espectro EXAFS.

En resumen: la preparación de la muestra final $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis se realizó a partir de la mezcla de una muestra precursora, $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$, previamente preparada

por 30 h de mecano-síntesis y la posterior adición de polvos elementales de Zr y B. La muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ de 30 h de mecano-síntesis fue monitoreada por DRX y EMT. El análisis por DRX de la muestra precursora identificó la presencia de dos fases: $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC. Mientras que, el análisis por EMT determinó la presencia de cuatro fases: $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC, $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)p}$.

La muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis fue analizada por DRX y EMT. A partir de los resultados del análisis de esta aleación se observó que durante todos los tiempos de molido permanecen las fases con orden estructural $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC; así como también, las fases con desorden estructural y químico $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)p}$. Los análisis de los espectros EXAFS y el refinamiento Rietveld concluyó que la fase magnética $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC es químicamente desordenada y presenta un leve desorden estructural (precisado a través del parámetro asociado al desorden estructural, $\sigma^2 = 14.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, un valor elevado para una estructura ordenada). Asimismo, el refinamiento Rietveld determinó que el parámetro de red es de $2.87(1) \text{ \AA}$, un valor similar al obtenido por EXAFS ($2.87(1) \text{ \AA}$ en el borde K_α del Fe y $2.86(1) \text{ \AA}$ en el borde K_α del Ni). Además, se determinó que el tamaño de grano es aproximadamente 12 nm a 30 h de mecano-síntesis y la microtensión interna tiene valores elevados típicos de muestras procesadas por mecano-síntesis (observar los gráficos de la figuras 5.24(a) y 5.24(b)).

La fase $\alpha\text{-Fe}$ es detectada en todos los tiempos del desarrollo de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y en la muestra final representa aproximadamente el 10 % del total de la muestra. Asimismo, los parámetros estructurales y microestructurales obtenidos de esta fase se encuentran en concordancia a los resultados reportados por la literatura científica de muestras procesadas por mecano-síntesis.

Las fases $s\text{-(Fe,Ni)}$ y $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ no fueron detectadas por DRX. Estas fases fueron observadas por EMT en la muestra precursora $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ de 25 y 30 h de mecano-síntesis. Asimismo, son observadas en todos los tiempo del proceso de mecano-síntesis de la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y es corroborado con el análisis EXAFS en la muestra de 30 h de mecano-síntesis. Finalmente, sumando los resultados obtenidos de los DRX y EXAFS con el análisis de los espectros EXAFS en los bordes K del Fe y Ni indican un comportamiento de fases con desorden estructural y químico.

En conclusión, se observa la formación de una aleación nanocrystalina $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ después de 30 h de mecano-síntesis. Esta aleación está conformada por nanocristales de $\alpha\text{-Fe}$ con tamaño de grano ~ 10 nm y nanocristales $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC con tamaño de grano ~ 12 nm. La fase $s\text{-(Fe,Ni)}$ (representa ~ 52 % del total de la muestra) de acuerdo al modelo en dos dimensiones de la Fig. 2.1 se encontraría localizada en los contornos de grano o interfaces de los cristalitos de $\alpha\text{-Fe}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ BCC. Además, dentro de esta región se encuentran incrustadas las fases desordenadas de Fe_2B y Fe_3B observadas a partir de las curvas de $P(B_{\text{hf}})$ (observar el lado derecho de la Fig 5.26), y las cuales se encuentran divididas en tres componentes gaussianas simétricas equivalentes a tres entornos locales diferentes de Fe. Asimismo, la fase no magnética $\gamma\text{-(Fe,Ni)p}$ (aglomerado) se encontraría inmersa dentro de la fase desordenada $s\text{-(Fe,Ni)}$.

En la Fig. 5.32 se muestra una representación esquemática de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

de 30 h de mecano-síntesis. El gráfico muestra un resumen del resultado del análisis realizado por DRX, EMT y EXAFS. Los círculos de color azul oscuro representan a los átomos de Fe, los círculos de color celeste representan los átomos de Ni y los círculos de color naranja representan los átomos de Boro. Los átomos de Fe y Ni en la interface son representados por colores azul y celeste claro, respectivamente. En la figura se encuentran indicadas todas la fases. La fase α -Fe es representada solamente por círculos de color azul oscuro en diferentes direcciones cristalográficas. La fase α -(Fe,Ni) BCC se muestra representada por círculos de color azul oscuro y círculos de color celeste en forma ordenada.

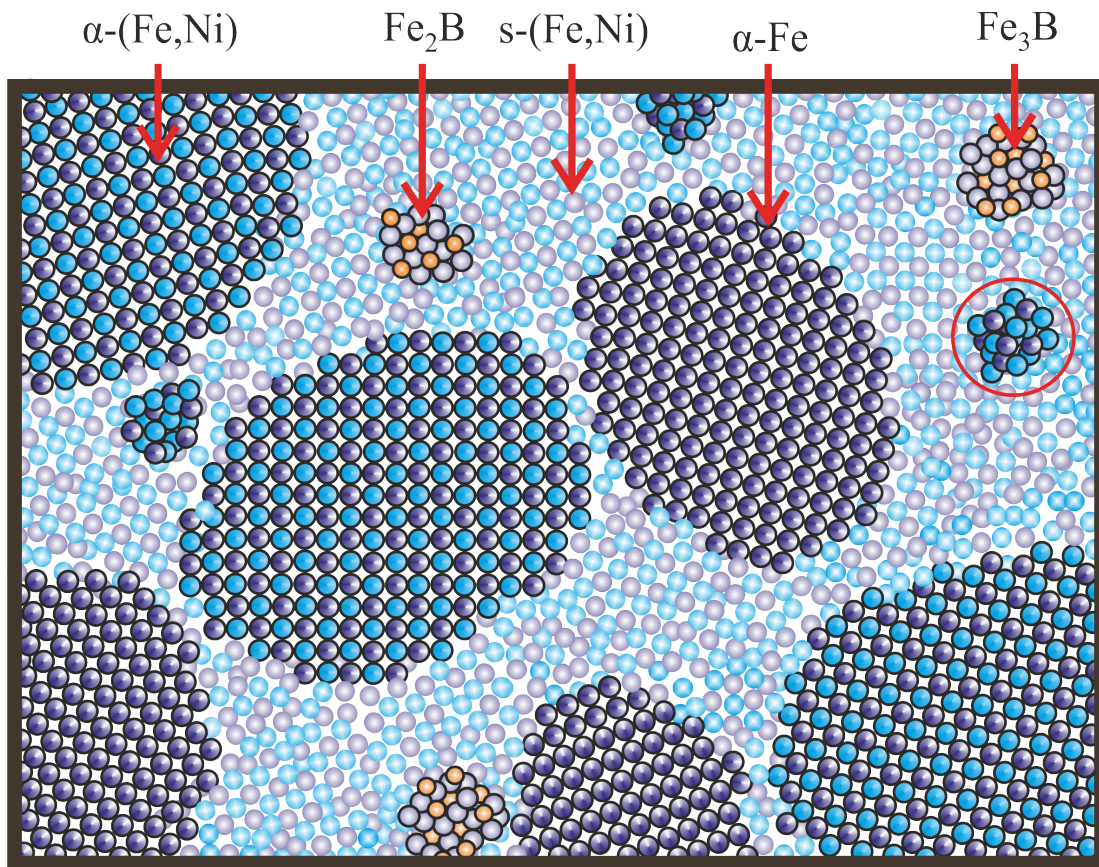


Figura 5.32: Representación gráfica de la microestructura granular de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. En el gráfico se encuentran señaladas las cuatro fases: α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC, s -(Fe,Ni), γ -(Fe,Ni)p y los aglomerados (*clusters*) Fe_2B y Fe_3B .

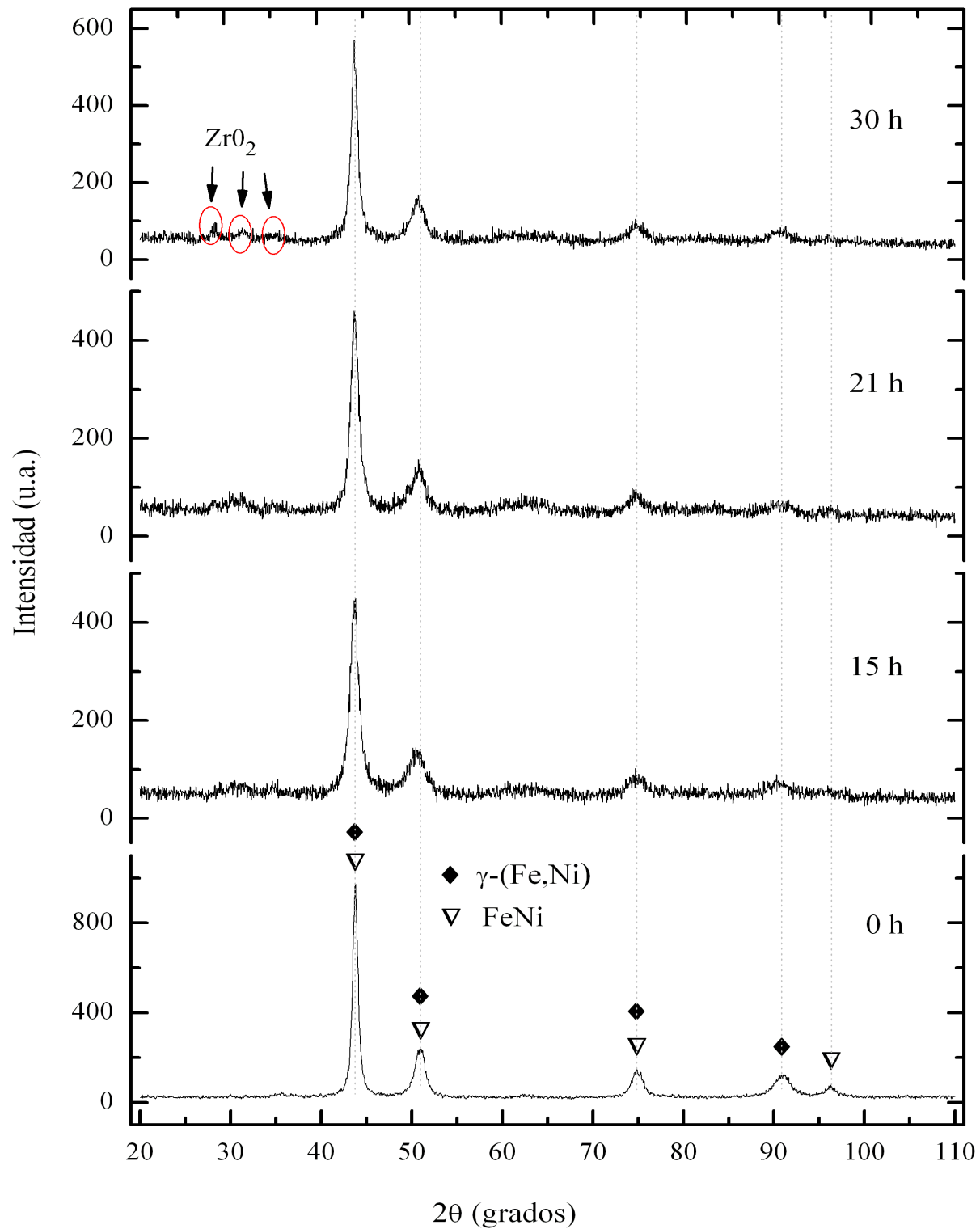
5.2.3. Sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ **Resultados de difracción de rayos X**

Figura 5.33: Difractogramas de rayos X del sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis.

En la Fig. 5.33 se presenta la evolución de los DRX del sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. La posición angular de los picos en la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ para 30 h de molido no son modificados con el ingreso de los elementos Zr y B, el ancho de los picos se incrementa ligeramente con respecto a la muestra precursora lo que puede indicar la disminución del tamaño de grano y el incremento de la microtensión interna. No se observa picos relacionados a elementos de Zr y B. Además, en los DRX de las muestras molidas desde las 15 hasta 30 horas se observa el crecimiento de picos cristalográficos relacionados a la fase ZrO_2 (ICSD⁸-68782). Esto debido al principal defecto en las aleaciones obtenidas por mecano-síntesis es la contaminación de las muestras[11]. También puede ser debido a la granulación fina del Zr fácil de oxidarse.

El análisis sobre la evolución de los DRX durante el proceso de molido se realizó usando el programa Topas[61], en donde se aplicó el método Rietveld para los DRX de las diferentes tiempos de mecano-síntesis. El resultado del ajuste para la muestra de 30 h de mecano-síntesis se muestra en la Fig. 5.34. En la Fig. 5.34, la línea de color negro esta relacionada a los datos experimentales y la línea de color rojo a los datos calculados. A su vez, la línea de color verde es atribuida a la fase FeNi, la línea de color azul a la fase γ -(Fe,Ni) y la línea de color magenta al óxido de zirconio (ZrO_2). La diferencia de los datos experimentales y los datos calculados es representada por la línea de color verde oscuro.

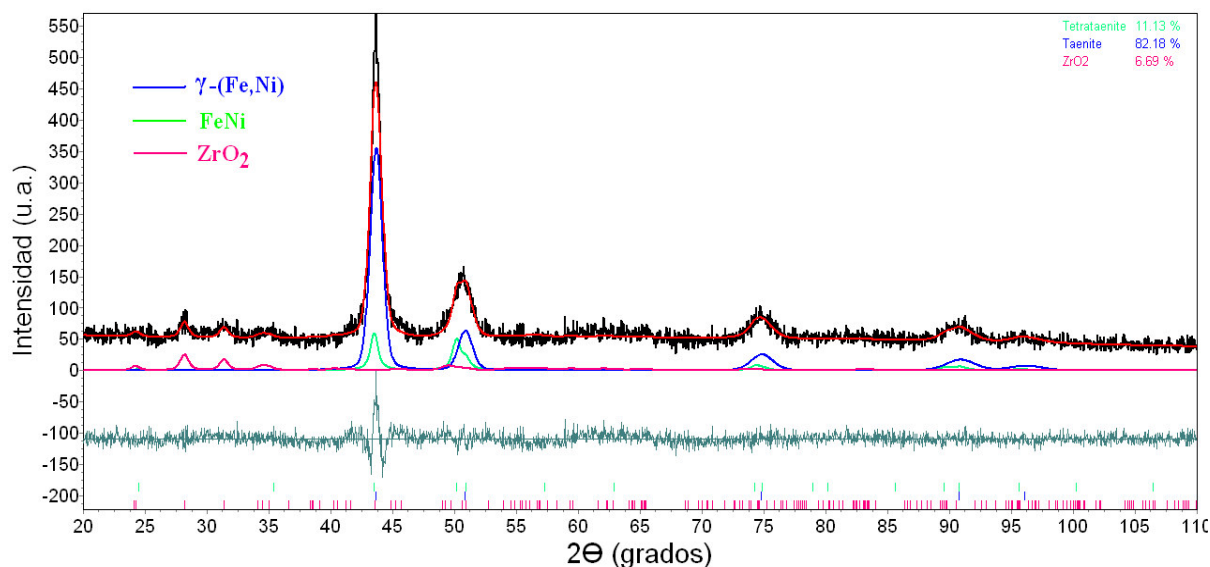


Figura 5.34: Resultados del refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ a 30 h de mecano-síntesis. Se indica las tres fases presentes en la aleación.

⁸ICSD:Inorganic Crystal Structure Database

Tabla 5.13: Resultados finales del refinamiento Rietveld de los DRX en la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. Parámetros de red para la fase FeNi tetragonal y de la fase γ -(Fe,Ni) FCC. Tiempo de molido (t_{MS}), sitio Wyckoff, ocupancia (O_{cp}), tamaño de grano ($\langle D \rangle$), microtensión interna (rms) y porcentaje de participación de cada fase (x_f).

t_{MS} (h)	Fase	Átomo	Sitio Wyckoff	O_{cp}	Parámetros de red			$\langle D \rangle$ (nm)	rms (%)	x_f (%)
					a (Å)	b (Å)	c (Å)			
0	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.50(1)	2.50(1)	3.64(1)	16(2)	0.05(12)	19(3)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.35 0.65	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	30(3)	0.37(12)	81(3)
3	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.53(1)	2.53(1)	3.62(1)	16(7)	0.08(35)	11(2)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.38 0.62	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	21(3)	0.58(4)	89(2)
9	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.54(1)	2.54(1)	3.53(1)	18(5)	0.07(23)	11(1)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.37 0.63	3.59(1)	3.59(1)	3.59(1)	22(3)	0.62(4)	89(1)
15	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.53(1)	2.53(1)	3.62(1)	16(4)	0.10(18)	10(3)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.36 0.64	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	24(4)	0.62(4)	90(3)
21	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.53(1)	2.53(1)	3.63(1)	16(7)	0.17(19)	11(3)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.36 0.64	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	24(4)	0.62(5)	89(3)
30	FeNi	Fe Ni	1a 1d	1 1	2.53(1)	2.53(1)	3.63(1)	15(5)	0.14(19)	11(2)
	γ -(Fe,Ni)	Fe Ni	4a 96 <i>l</i>	0.37 0.63	3.58(1)	3.58(1)	3.58(1)	38(9)	0.62(4)	83(1)
	ZrO ₂	Zr	4e	1						
		O	4e	1	5.26(1)	5.25(1)	5.18(1)	18(6)	0.47(22)	6(2)
		O	4e	1						

En la Tabla 5.13 se presenta los resultados del refinamiento Rietveld de la muestra

(Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. No se observa cambios significativos en las fases FeNi y γ -(Fe,Ni).

En la Fig. 5.35(a) se observa la evolución durante el proceso de mecano-síntesis del tamaño de grano y en la Fig. 5.35(b) la microtensión interna (rms) de la fase FeNi. A medida que transcurre el tiempo de molido no se observa un cambio significativo del tamaño grano de 16(2) nm en la muestra precursora hacia 15(5) nm en la aleación (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ a 30 h de mecano-síntesis. Mientras, la micro tensión interna experimenta un ligero incremento durante el proceso de molido (de 0.05(12) hacia 0.14(19) %). Paralelamente, los parámetros de red no experimentan variación significativa de $a=2.50(1)$ Å y $c=3.63(1)$ Å en la muestra precursora hacia $a=2.53(1)$ Å y $c=3.63(1)$ Å en la aleación (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis. Asimismo, la proporción de participación de esta fase en la muestra precursora (18(3) %) disminuye durante el proceso de molido (con el ingreso de Zr y B) y se establece en 11(2) % del total de la aleación (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ a 30 h de mecano-síntesis.

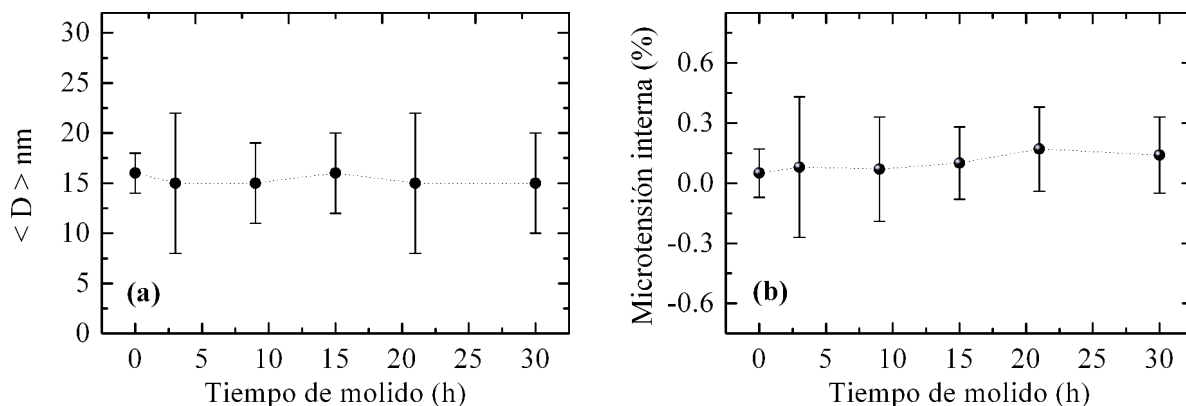


Figura 5.35: (a) evolución del tamaño de grano ($\langle D \rangle$) y (b) microtensión interna (rsm) de la fase FeNi en función del tiempo de mecano-síntesis.

Por otra parte, la evolución de los parámetros estructurales de la fase γ -(Fe,Ni) FCC son presentados en la tabla 5.13. Se observa que el tamaño de grano experimenta un leve crecimiento de 30(3) nm en la aleación precursora hacia 38(9) nm en la aleación (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ a 30 h de mecano-síntesis. Mientras que, la microtensión interna experimenta un leve crecimiento de 0.34(12) % (muestra precursora) hacia 0.62(4) % en la muestra (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis. Asimismo, el parámetro de red de la fase γ -(Fe,Ni) FCC no muestra cambios significativos durante el proceso de mecano-síntesis con el ingreso de Zr y B.

El porcentaje del óxido de zirconio (ZrO₂) (de sistema cristalino monoclinico y grupo espacial P21/c) resultado de la contaminación de la atmósfera del proceso de mecano-síntesis representa aproximadamente 6 % del total de la muestra a 30 h de mecano-síntesis.

Resultados de espectroscopia Mössbauer

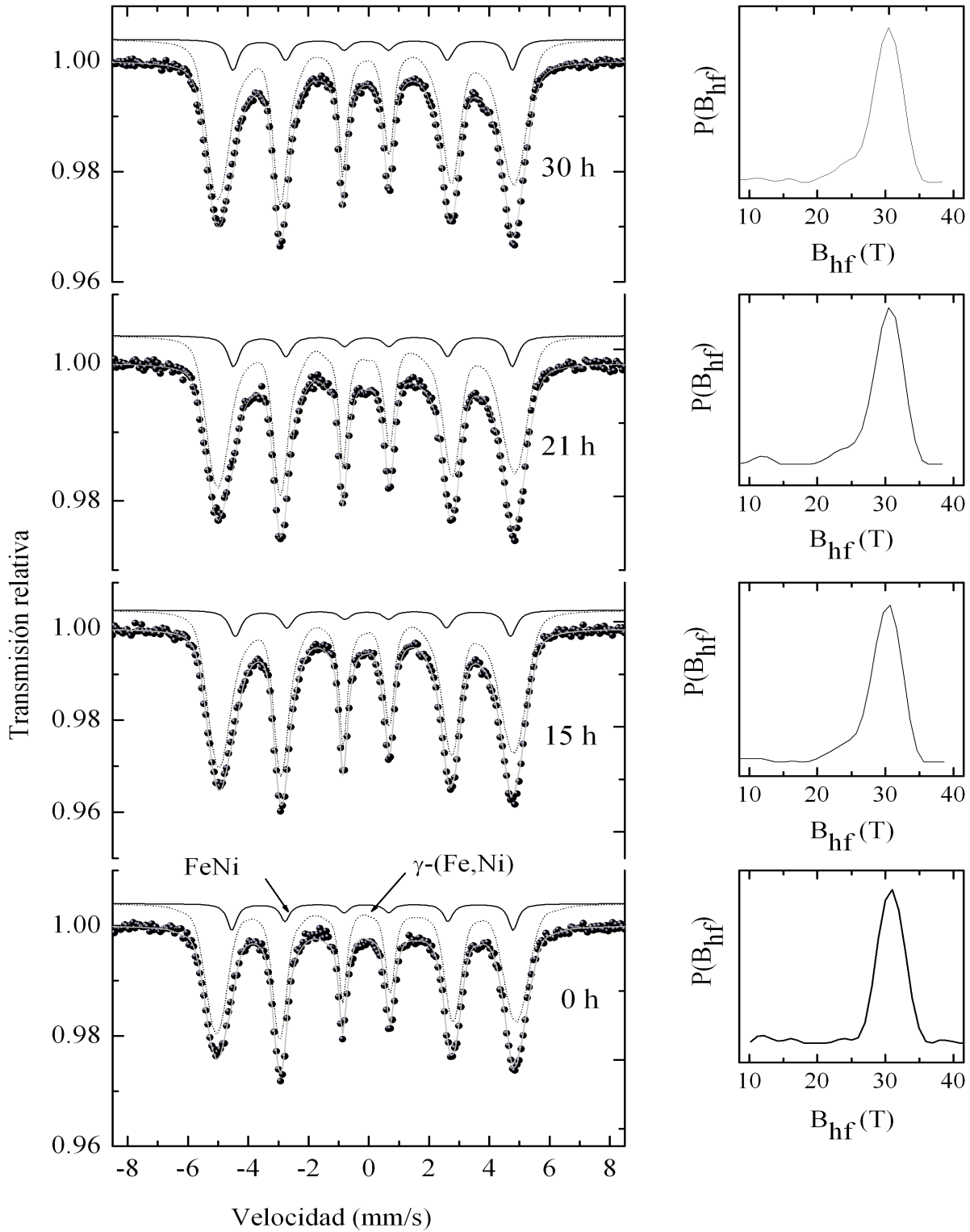


Figura 5.36: Espectros Mössbauer del sistema $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. En el lado derecho de cada espectro se observa las distribuciones del campo magnético hiperfino ($P(B_{hf})$) de la fase γ -(Fe,Ni) FCC.

La Fig. 5.36 muestra los espectros Mössbauer obtenidos a partir de muestras de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis. Los ajustes de los espectros fueron realizados en forma similar al ajuste del espectro de la aleación precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ de 30 h de mecano-síntesis. Un sitio magnético es relacionado a la fase equiatómica FeNi y una distribución de 40 sitios magnéticos no equivalentes a la fase $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ FCC. A la derecha de cada espectro Mössbauer se muestra la distribución del campo magnético hiperfino atribuido a la fase $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ FCC.

En la Fig. 5.36, los espectros de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ son comparados con el espectro de la muestra precursora $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ de 30 h de mecano-síntesis (en esta figura, la muestra precursora es renombró como un espectro de cero horas). La fase FeNi , observada también en el precursor, no experimenta cambios significativos en los parámetros hiperfinos δ , B_{hf} , 2ε y el Γ para todos los tiempo de mecano-síntesis. Mientras que, el área relativa de la fase ordenada FeNi experimenta leve disminución al ingresar los elementos de Zr y B : decrece de 16(2) % en la aleación precursora (molida por 30 h) a 9(2) % a 1 h de mecano-síntesis para la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.

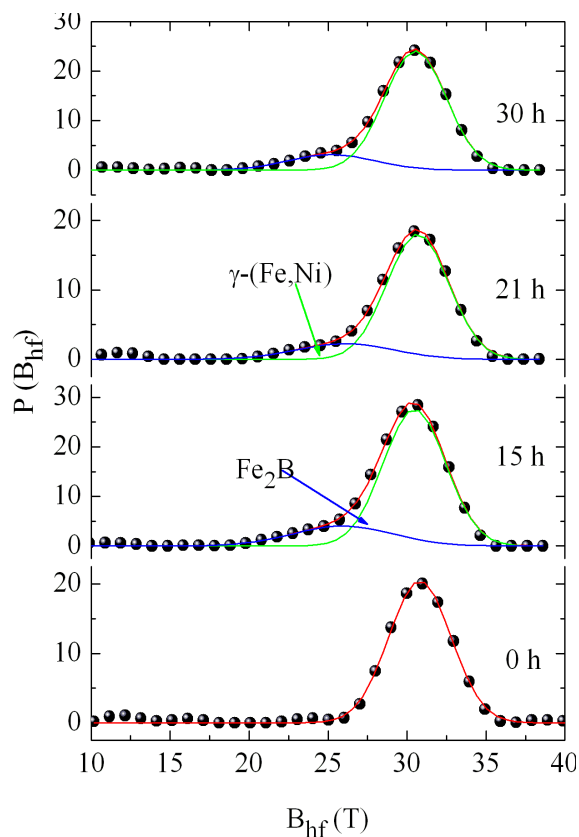


Figura 5.37: Distribución de campos hiperfinos (B_{hf}) relacionados a la fase $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ FCC en la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ para diferentes tiempos de mecano-síntesis.

Tabla 5.14: Parámetros Mössbauer resultados del ajuste de los espectros de absorción de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. En la Tabla se presenta los valores del tiempo de mecano-síntesis (t_{MS}), corrimiento isomérico (δ), corrimiento cuadrupolar (2ε), el ancho a media altura (Γ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) y porcentaje de participación de cada fase (x_f).

Muestra	t_{MS} (h)	Fase	δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	2ε (mm/s)	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)	(x_f) (%)
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$	0	FeNi	0.156(11)	28.88(7)	0.39(2)	0.205(5)		16(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.028(3)		0.30(2)		30.6(2)	84(2)
M3	1	FeNi	0.157(11)	29.56(6)	0.37(2)	0.205(5)		10(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.017(51)		0.30(2)		29.90(13)	90(2)
	3	FeNi	0.179(21)	28.44(11)	0.39(2)	0.205(5)		10(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.007(72)		0.30(2)		28.95(11)	90(2)
	9	FeNi	0.152(2)	28.34(7)	0.39(2)	0.205(5)		9(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.015(55)		0.30(2)		28.65(2)	91(2)
	15	FeNi	0.152(2)	28.33(7)	0.39(2)	0.205(7)		9(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.011(56)		0.30(2)		28.72(7)	91(2)
	21	FeNi	0.152(2)	28.67(7)	0.39(2)	0.205(5)		10(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.010(59)		0.30(2)		28.86(9)	90(2)
	30	FeNi	0.152(2)	28.74(4)	0.39(2)	0.205(5)		9(2)
		γ -(Fe,Ni)	0.011(54)		0.30(2)		28.89(7)	91(2)

El valor medio del campo magnético del subespectro relacionado a la fase γ -(Fe,Ni) FCC disminuye de $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 30.6(2)$ T en la muestra precursora hacia $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 28.89(7)$ T en la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ a 30 h de mecano-síntesis. En forma similar, el porcentaje del área relativa crece levemente de 84(2) % en la aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ a 91(2) % para la aleación cuaternaria. En la Fig. 5.37 muestra las distribuciones de campos magnéticos hiperfinos dividido en dos regiones gaussianas simétricas que determinan dos entornos locales de átomos de Fe diferentes. La primera región se encuentra comprendida de $23 \text{ T} \leq B_{\text{hf}} \leq 26 \text{ T}$ correspondiente a la fase desordenada Fe_2B y la segunda región esta comprendida entre $27 \text{ T} \leq B_{\text{hf}} \leq 32 \text{ T}$ atribuida a la fase γ -(Fe,Ni) FCC. Los valores correspondientes al B_{hf} de la fase Fe_2B encuentran en buen acuerdo al reporte de J.M. Gonzales y colaboradores[115] en el desarrollo de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ obtenida por aleación mecánica; además, por G. Barault y J.M. Greneche[116] y por Z. Hua y colaboradores[51].

En resumen, los valores de los parámetros Mössbauer presentados en la Tabla 5.14 para la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ no muestran cambios significativos en todos los tiempos del proceso de mecano-síntesis.

Resultados de análisis de la estructura fina por absorción de rayos X extendidos (EXAFS)

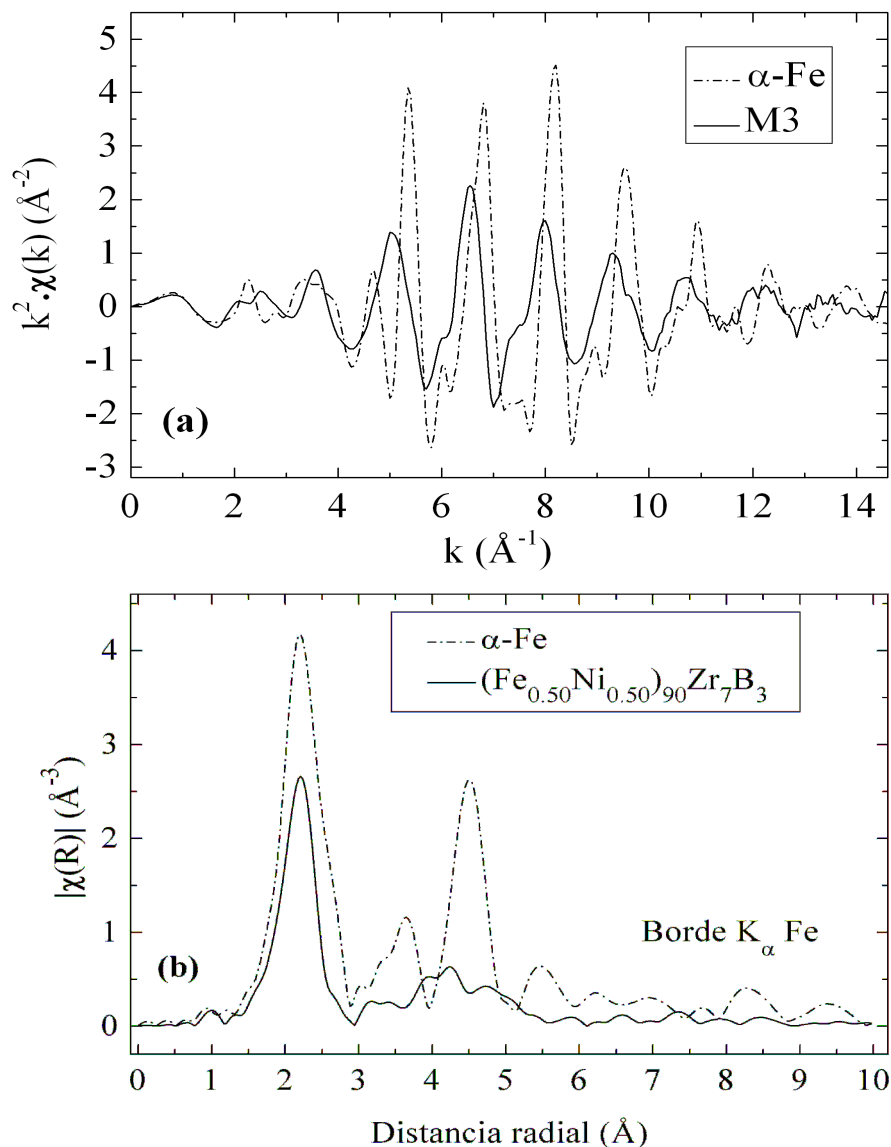


Figura 5.38: Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis y la muestra de referencia $\alpha\text{-Fe}$ en el borde K_α de Fe: (a) espectros $k^2\chi(k)$ y (b) transformadas de Fourier de sus espectros.

En la Fig. 5.38(a) se muestra la comparación de los espectros EXAFS $k^2\chi(k)$ de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis y la muestra de referencia $\alpha\text{-Fe}$ en el borde K_α del Fe. El gráfico muestra las oscilaciones y amplitudes notablemente diferentes en las dos muestras. Lo cual se refleja en las transformadas de Fourier de los espectros EXAFS $k^2\chi(k)$ de las muestras $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $\alpha\text{-Fe}$, las mismas que son presentadas en la Fig. 5.38(b). Solo

los primeros picos de ambas muestras tiene similares distancias radiales, pero, con diferente amplitud. A mayores distancias radiales, de aproximadamente 3 Å, la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ presenta características de fases desordenadas.

El tratamiento y la extracción de datos experimentales EXAFS en los bordes K_α de Fe y Ni fue realizado usando el programa *Athenas*. Mientras que, el ingreso de los datos estructurales iniciales y el análisis de la transformada de Fourier de los espectro EXAFS fueron realizados usando los programas *Atom* y *Artemis*, respectivamente. Todos estos programas se encuentran optimizados en el paquete *Demeter* desarrollado por B. Ravel y M. Newville[73]. El procedimiento de ajuste del espectro EXAFS se encuentra descrito en la sección 3.3.3.

El análisis de la aleación de $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis en los bordes K_α de Fe y Ni se encuentran restringidos al primer pico de las transformadas de Fourier y es donde se obtienen en forma cuantitativa los parámetros estructurales por el método ajuste de mínimos cuadrados utilizando calculos teóricos basados en el código FEFF[67]. La transformación de Fourier al espacio real (R) fue realizado a partir de las oscilaciones EXAFS, $k^2\chi(k)$, usando la ventana de Hanning. Los datos fueron ajustados en el espacio real a partir de modelos teóricos construidos con el programa FEFF[67] y los parámetros estructurales de la aleación fueron obtenidos a través de la teoría de dispersión simple[68].

El ajuste de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis en el borde de K_α de Fe es limitado por la ventana de Hanning en el rango de 1.15-3.0 Å. El modelo propuesto para el ajuste se encuentra relacionado a los resultados obtenidos por DRX y EMT. En consecuencia, el ajuste se realizó usando la fase equiatómica FeNi de estructura tetragonal y la fase γ -(Fe,Ni) FCC. La determinación de la fracción de cada una de las fases se usó el término factor de reducción (S_o^2), en forma similar al usado para las aleaciones $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. El valor asumido para este parámetro fue de $S_o^2 = 1.0$, el mismo que se encuentra dentro de los valores reportados por Rehr[67, 104]. Para la determinación de la fracción de cada fase se asume x_1 como la representación de la fracción de la fase FeNi BCC y $(1 - x_1)$ como la representación de la fase γ -(Fe,Ni) FCC. Los resultados obtenidos en forma porcentual fueron de 9(2) % para la fase FeNi y 91(2) % para la fase γ -(Fe,Ni) FCC. Estas cantidades se encuentran dentro del rango de los resultados obtenidos por DRX y EMT.

En la Fig. 5.39(a) se muestra el resultado del ajuste realizado a la transformada de Fourier del espectro EXAFS de la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. La fase equiatómica FeNi está indicada a través de la letra T y la γ -(Fe,Ni) FCC es representada a través de la letra griega γ . Estas fases se encuentran representadas por cuatro esferas de coordinación simples. La fase γ -(Fe,Ni) FCC es representada con dos coordinaciones $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_1$ con distancias radiales de 2.53(1) y 2.54(1) Å, respectivamente. Asimismo, la fase FeNi es representada por dos capas $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ con distancia radial 2.53(1) Å y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ con 2.55(1) Å.

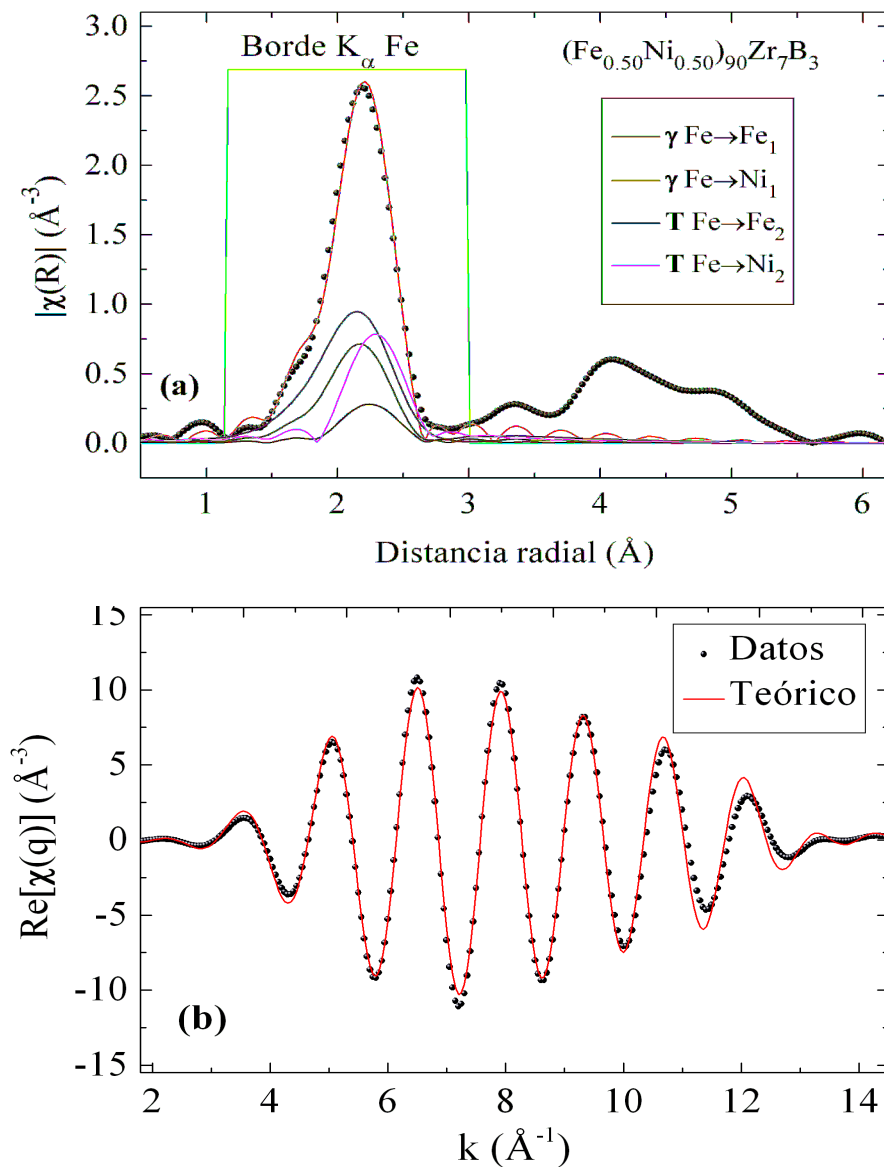


Figura 5.39: (a) Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K del Fe correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis (M3) (puntos de color negro) y el ajuste dentro de la ventana Hanning (línea sólida de color rojo). (b) Inversa de la transformada de Fourier correspondiente a la señal experimental y a la función de ajuste en el primer pico.

Los resultados obtenidos por DRX y EMT fueron corroborados con la presencia de las fases FeNi (de estructura tetragonal) y γ -(Fe,Ni)FCC a través del análisis de los datos EXAFS. Los parámetros resultados del análisis EXAFS de la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis se encuentran en la Tabla 5.15.

Los parámetros relacionados a la fase equiatómica FeNi obtenidos a partir del análisis del primer

pico de la transformada de Fourier del espectro EXAFS permite determinar el número de átomos presentes en cada una de las dos primeras coordinaciones. Estas coordinaciones denominadas $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ contienen aproximadamente 4 átomos Fe_2 y 8 átomos de Ni_2 , respectivamente. Estos números concuerdan con el número de átomos que debería presentar una estructura tetragonal centrada en el cuerpo regular, como es el caso de la fase equiatómica FeNi tetragonal (observar la Fig. 5.6). Además, el parámetro de red a (el parámetro mayor es el c) se encuentra relacionado a la capa $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ cuyo valor es $2.53(1) \text{ \AA}$ y es similar al obtenido por refinamiento Rietveld ($2.53(1) \text{ \AA}$). No fue calculado el parámetro de red, c , del lado mayor. La distancia radial se encuentra limitada por la ventana de Hanning hasta 3 \AA ; mientras que, el valor del parámetro de red calculado por refinamiento Rietveld es de $3.63(1) \text{ \AA}$.

Tabla 5.15: Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_α del Fe de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada fase (x_f), desorden atómico (σ^2), porcentaje atómico (% at.), número de coordinación (N) y distancia radial (R).

Aleación	Fase	Capa	Borde	Tipo de átomo	R (\AA)	N	% at.	σ^2 (\AA^2)	x_f (%)
M3	γ -(Fe,Ni)	1	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_1$	2.53(1)	2.4	27.91	0.009	91(2)
		2	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_1$	2.54(1)	6.2	72.09	0.015	
	FeNi	3	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$	2.53(1)	3.8		0.003	9(2)
		4	Fe K_α	$\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$	2.55(1)	7.7		0.001	

Por otra parte, la fase γ -(Fe,Ni)FCC representada a través de las coordinaciones $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$ con aproximadamente 8 átomos en las dos coordinaciones. Esta cantidad de átomos es menor a la primera coordinación de las estructuras regulares FCC (12 átomos), como también debería tener la fase γ -(Fe,Ni)FCC. Esta diferencia podría ser debido al desorden atómico y un leve desorden estructural. Más aún, si observamos que la misma fase en la muestra $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis tiene un número mayor de átomos (~ 10). Asimismo, el parámetro relacionado al desorden atómico muestra valores, $\sigma^2 = 9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ en la coordinación $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2$ y $\sigma^2 = 15 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ en la coordinación $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}_2$, característicos de aleaciones desordenadas[67]. Además, se debe mencionar que el porcentaje atómico de cada uno de los componentes: 28 % at. de Fe y 72 % at. de Ni, mantiene el rango de la composición atómica de la fase γ -(Fe,Ni) FCC de acuerdo a los reportes de Y.A. Abdu y colaboradores[82], L.B. Hong y B. Fultz[81] y E. Lima y V. Drago[84].

En la Fig. 5.40(a) se muestra la comparación de los espectros EXAFS $k^2\chi(k)$ de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis y la muestra de referencia Ni en el borde K_α del Ni. Asimismo, en la Fig. 5.40(b) se muestran las transformadas de Fourier de los espectros EXAFS. Se observa que las dos configuraciones son diferentes. Más aún, las amplitud de la aleación es reducida en relación a la amplitud del elemento de referencia Ni. Solamente se

observa que el primer pico de la aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis mantiene similar distancia radial al de la muestra de referencia (Ni). A distancias radiales mayores de aproximadamente 3 Å la transformada de Fourier presenta características de muestras desordenadas. La reducción de la amplitud se debería al desorden estructural y químico, características en la fase γ -(Fe,Ni) FCC.

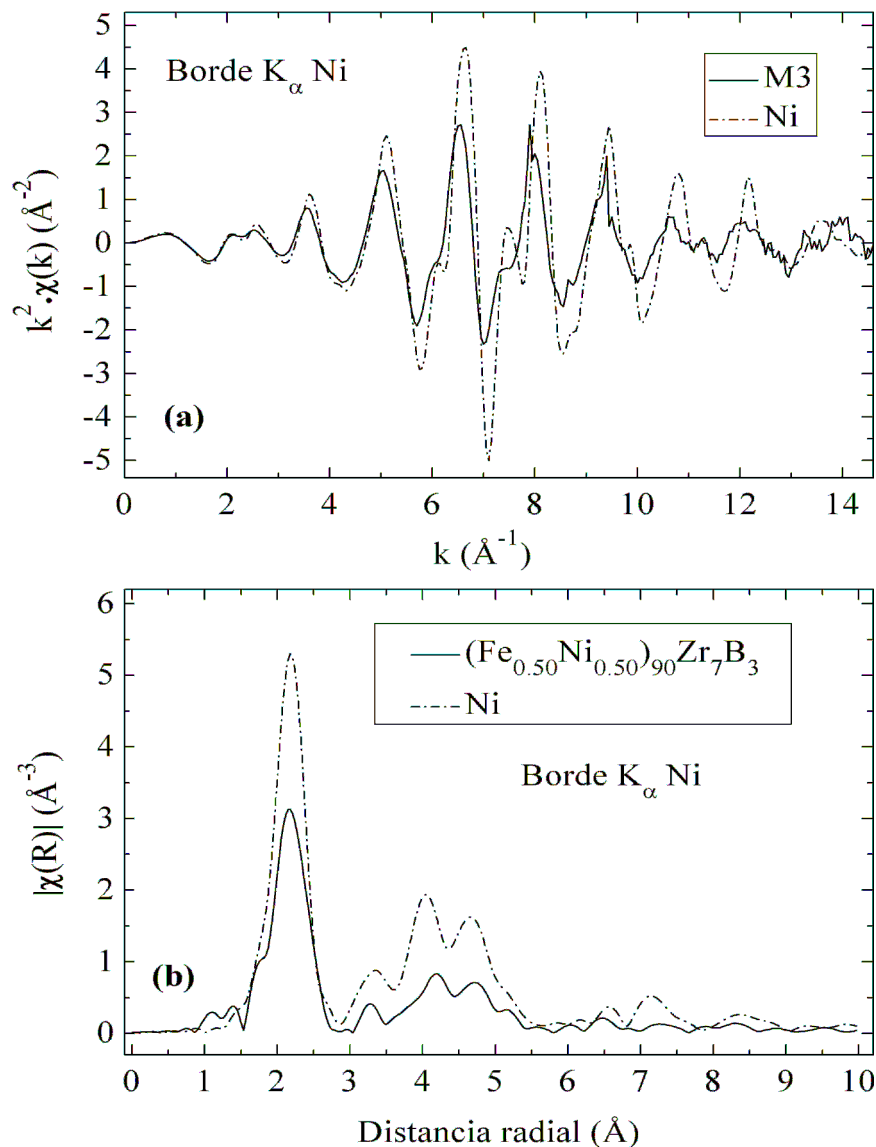


Figura 5.40: Datos experimentales EXAFS de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis (M3) y la muestra de referencia Ni en el borde K_α del Ni. (a) Comparación de los espectros $k^2 \chi(k)$, y (b) las respectivas transformadas de Fourier de sus espectros.

El proceso de ajuste de la transformada de Fourier de los espectros EXAFS de la aleación

(Fe_{0.75}Ni_{0.25})₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis en el borde K_α del Ni fue realizado en el espacio real de [1.0-3.0] Å. En forma similar al proceso al descrito para los ajustes en el borde de K_α del Fe. El análisis se encuentra limitado al primer pico de la transformada de Fourier.

El modelo propuesto para el ajuste tiene en cuenta las fases γ-(Fe,Ni) FCC y FeNi tetragonal; resultados obtenidos por DRX y EMT. La determinación de participación de cada fase se realiza utilizando el factor de reducción S_o², en forma similar al usado para las muestras M1 y M2. El valor asumido para este parámetro fue de S_o²=1.0, cantidad que se encuentra dentro de los valores reportados por Rehr[67]. El resultado obtenido en forma porcentual para las fases γ-(Fe,Ni) FCC y FeNi es de 92(1) % y 8(1) %, respectivamente. Estas cantidades se encuentran dentro del rango obtenido por DRX y EMT; así como también, en el rango obtenido para el espectro EXAFS en el borde de K_α del Fe.

En la Fig. 5.41(a) se muestra los resultados de los ajuste realizado a la transformada de Fourier del espectros EXAFS de la muestra (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃ de 30 h de mecano-síntesis y en la Fig. 5.41(b) se muestra el ajuste de la inversa de la transformada de Fourier relacionada al primer pico. Se puede observar la fase equiatómica FeNi representada con la letra T y la fase γ-(Fe,Ni) FCC representada con la letra griega γ. Estas fases se encuentran representadas por cuatro esferas de coordinaciones simples. La fase γ-(Fe,Ni) FCC es representada con dos coordinaciones Ni→Ni₁ y Ni→Fe₁ con distancias radiales de 2.53(1) y 2.53(1) Å, respectivamente. Y a su vez, la fase FeNi es representada por dos capas Ni→Fe₂ con distancia radial 2.54(1) Å y Ni→Fe₂ con 2.56(1) Å. La Tabla 5.16 muestra los parámetros resultados del ajuste.

La fase equiatómica FeNi presenta aproximadamente 4 y 8 átomos en las coordinaciones Ni→Fe₂ y Ni→Fe₂, respectivamente, tal como se observa en la Tabla 5.16. Estos valores se encuentran conformes a los valores ideales de una estructura tetragonal centrada simple (la Fig. 5.6(c) muestra a un átomo de Ni en el centro y 4 átomos de Ni como primeros vecinos y 8 átomos de Fe como segundos vecinos). Más aún, si se considera que el átomo central de Ni observa como primeros vecinos a 4 átomos de Ni denominado Ni₂ con R=2.54(1) Å y como segundos vecinos a 8 átomos de Fe denominado Fe₂ con R=2.56(1) Å.

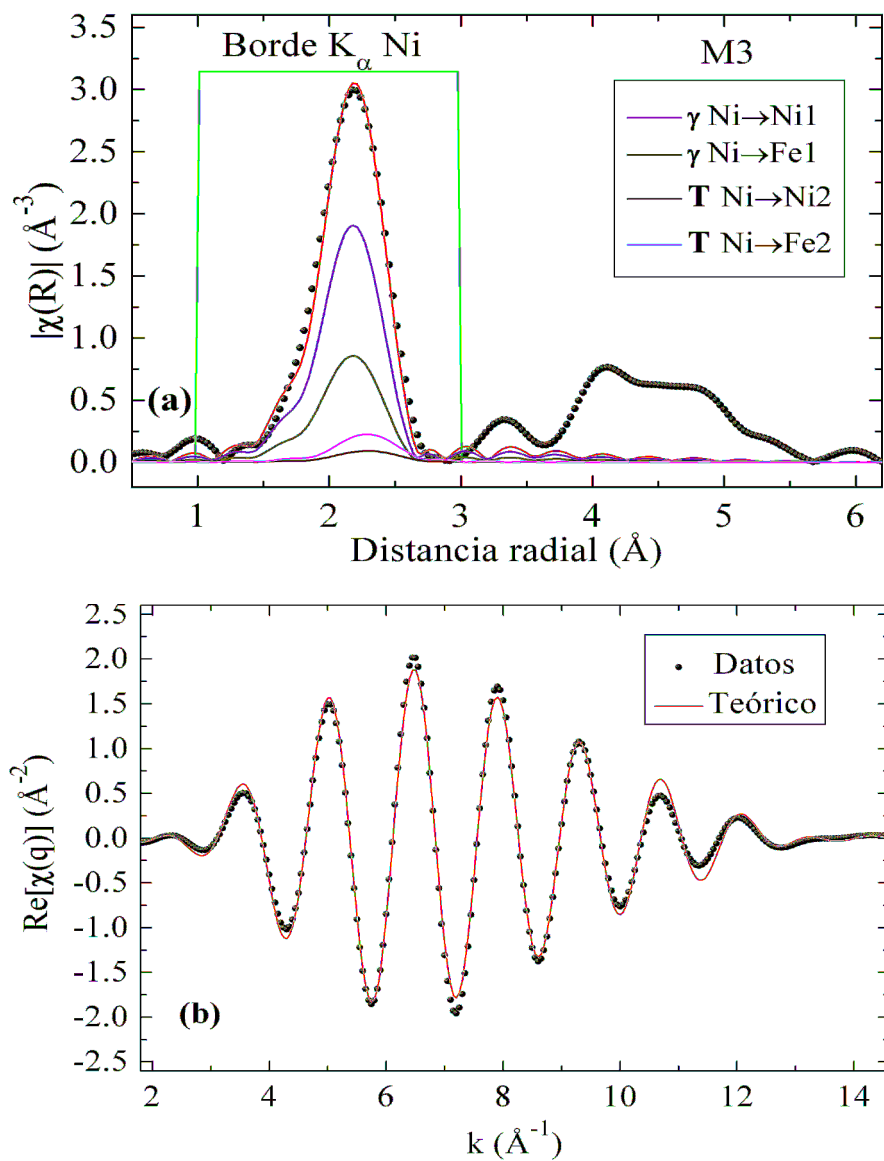


Figura 5.41: (a) transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K del Ni correspondiente a la muestra $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis (puntos de color negro) y el ajuste dentro de la ventana Hanning (línea sólida de color rojo). (b) Inversa de la transformada de Fourier correspondiente a la señal experimental y a la función de ajuste para el primer pico.

La fase γ -(Fe,Ni) FCC presenta en las coordinaciones $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$ aproximadamente 8 átomos de Ni y 3 átomos de Fe, respectivamente. Además, las distancias radiales de las dos coordinaciones son similares ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$ con distancias radiales de 2.53(1) y 2.53(1) Å, respectivamente). Esto indica que las dos coordinaciones corresponden a la primera capa o coordinación de una estructura FCC regular. Más aún, al comparar el número de coordinación

de una estructura FCC regular está formada por 12 átomos en la primera coordinación y la suma átomos en las dos coordinaciones ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$ es aproximadamente 11. Asimismo, el porcentaje de átomos de Ni en la coordinación $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ es aproximadamente 73 % at. y en la coordinación de $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$) el porcentaje de átomos de Fe es aproximadamente el 27 % at. Estos porcentajes atómicos se encuentran dentro del rango obtenido por calculos teóricos[84] y por aleación mecánica[81, 82]. De otro lado, la distancia radial correspondiente a los átomos de Ni localizados en la capa $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$ corresponden al parámetro de red del lado menor en la estructura tetragonal centrada es $R=2.54(1) \text{ \AA}$, valor similar a $a=2.53(1) \text{ \AA}$ al obtenido a través del análisis por DRX.

En el análisis de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis no se consideró las coordinaciones $\text{Ni} \rightarrow \text{Zr}$ y $\text{Ni} \rightarrow \text{B}$ relacionados a átomos de Zr y B debido a que los átomos de B se encuentran dispersos formando aglomerados (*clusters*) de Fe_2B inmersos en la fase γ -(Fe,Ni) FCC; el cual es determinado únicamente por EMT. Además, el porcentaje de B en el sistema es de 3 % at. y su factor de dispersión es muy débil. Mientras que los átomos de Zr se encuentran formando óxido de zirconio y representa una cantidad pequeña (~ 6 %) del total de la muestra.

Tabla 5.16: Parámetros de absorción de rayos X EXAFS en el borde K_α del Ni de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (M3) de 30 h de mecano-síntesis. Porcentaje de participación de cada fase (x_f), desorden atómico (σ^2), porcentaje atómico (% at.), número de coordinación (N) y distancia radial (R).

Aleación	Fase	Capa	Borde	Tipo de átomo	R (\AA)	N	% at.	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	x_f (%)
M3	γ -(Fe,Ni)	1	Ni K_α	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_1$	2.53(1)	7.6	72.55	0.007	92(1)
		2	Ni K_α	$\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_1$	2.53(1)	3.4	27.45	0.007	
	FeNi	3	Ni K_α	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2$	2.54(1)	3.6		0.006	8(1)
		4	Ni K_α	$\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}_2$	2.56(1)	7.8		0.005	

A partir de los resultados obtenidos por DRX, EMT y EXAFS se puede determinar que la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis es una aleación nanocristalina. La estructura tetragonal centrada simple, FeNi, con tamaño de grano 15(5) nm estaría situada en las regiones oscuras de acuerdo con el modelo observado en la Fig. 2.1 formando la estructura ordenada. Asimismo, la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC se encontraría en la interface o en los contornos de grano de la fase FeNi (representado en la Fig. 2.1 por círculos claros).

Los átomos de Zr se encuentran formando óxido de zirconio disperso dentro de la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC, la cual es observada a través del DRX correspondiente. De otro lado, los átomos de B se encuentran formando aglomerados (*clusters*) de Fe_2B inmersos dentro de la región formada por la fase γ -(Fe,Ni) FCC. Estos aglomerados son observados a través de EMT a través de las distribuciones de campos magnéticos hiperfinos relacionados a la fase γ -(Fe,Ni) FCC como se muestran en la Fig. 5.37.

En la Fig. 5.42 se muestra una representación esquemática de la aleación nanocristalina $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. Los átomos de Fe que forman los nanocristales de FeNi (estructura atómica ordenada) son representados por círculos de color azul oscuro y los átomos de Ni por círculos de color celeste intenso. Mientras que, los contornos de grano o región interfacial es representada por la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC. En esta fase los átomos de Fe son representados por círculos de color azul claro y los átomos de Ni por círculos de color celeste claro. De otro lado, los aglomerados de Fe_2B se encuentran representados por átomos de Fe con círculos de color azul claro y los átomos de Boro por círculos de color naranja y de menor diámetro.

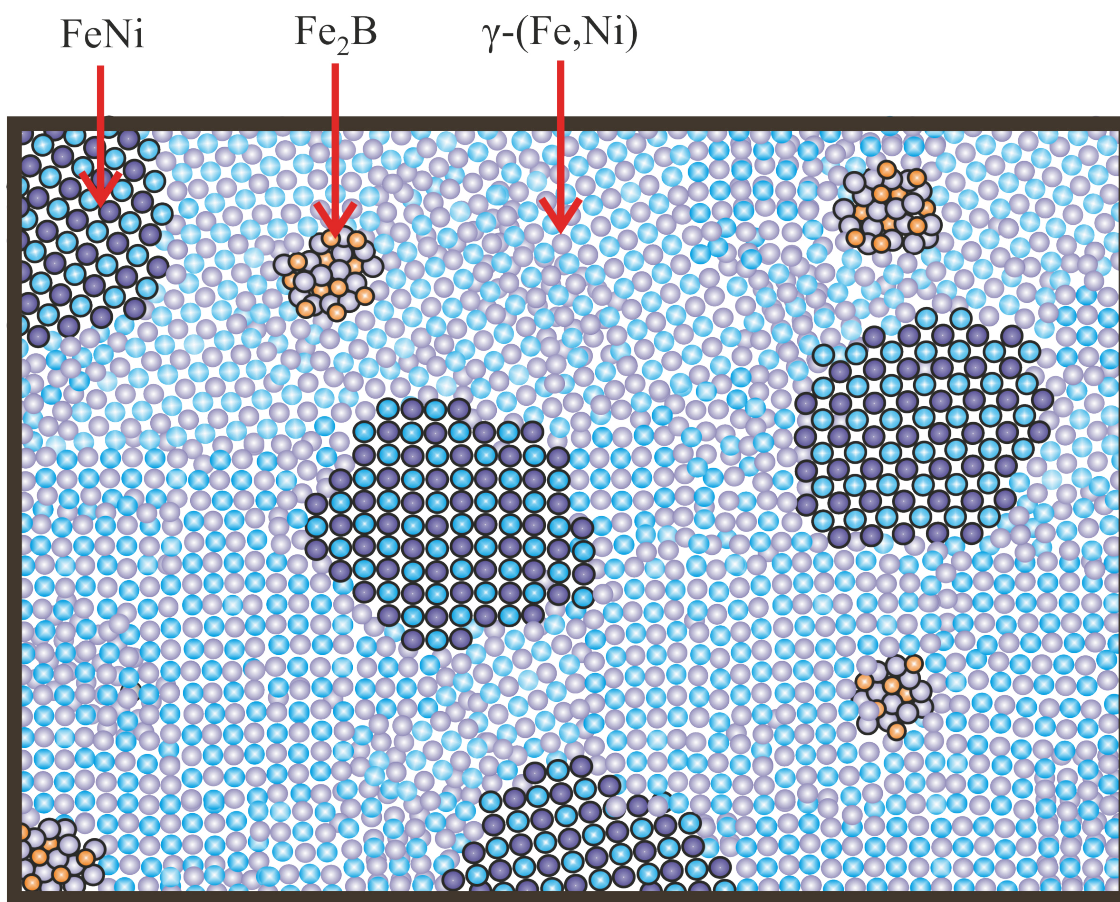


Figura 5.42: Representación gráfica de la microestructura de la aleación $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h de mecano-síntesis. En el gráfico se encuentran señaladas las tres regiones: FeNi, γ -(Fe,Ni) FCC y los aglomerados (*clusters*) de Fe_2B .

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

Los estudios estructural, microestructural y magnético hiperfino realizado por DRX, EMT y EXAFS de las aleaciones $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ con $x = 1.0, 0.5, 0.75$ obtenidas por mecano-síntesis determinaron la formación de fases nanoestructuradas.

La primera aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (para $x=1$) de 30 h de mecano-síntesis (M1) se encuentra compuesta de nanocristales de α -Fe y aglomerados (*clusters*) de Fe_2B y Fe_3B inmersas en una solución sólida ss-Fe(Zr). El análisis del difractograma de 30 h de mecano-síntesis por refinamiento Rietveld permite confirmar que la muestra está compuesta de cristalitos de α -Fe con tamaño de grano de aproximadamente de 13 nm inmerso en una solución sólida ss-Fe(Zr) BCC. Los parámetros estructurales y microestructurales de las dos fases fueron calculados en el refinamiento Rietveld. El análisis EXAFS corroboró los parámetros estructurales de las fases α -Fe y ss-Fe(Zr) BCC. Es más, se observó que la fase ss-Fe(Zr) BCC está compuesta de un porcentaje menor al 10 % at. de Zr en la red del Fe. Así también, el análisis por EMT a través de la distribución campos magnéticos hiperfinos asociado a la fase ss-Fe(Zr) BCC ha permitido determinado la presencia de aglomerados de Fe_2B y Fe_3B dispersos dentro de la región de la solución sólida ss-Fe(Zr).

La segunda aleación $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (para $x=0.75$) de 30 h de mecano-síntesis (M2) se encuentra compuesta de nanocristales de α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC inmersas dentro de una fase desordenada denominada s -(Fe,Ni). Asimismo, dentro de la región comprendida de la fase s -(Fe,Ni) se encuentran aglomerados (*clusters*) dispersos de γ -(Fe,Ni)p, Fe_2B y Fe_3B . El refinamiento Rietveld permite determinar los parámetros estructurales y microestructurales de las fases ordenadas α -Fe y α -(Fe,Ni) BCC. La combinación de los resultados del refinamiento Rietveld y el análisis de los espectros EXAFS en los borde K_α del Fe y Ni permiten que la fase α -(Fe,Ni) BCC tiene leve desorden estructural y confirman el desorden químico. Los análisis por EMT se determinaron la presencia de una fase no magnética nombrada γ -(Fe,Ni)p, la cual se encuentra dispersa dentro de la fase desordenada s -(Fe,Ni). De la misma forma, la distribución de campos magnéticos hiperfinos muestran la presencia de aglomerados de Fe_2B y Fe_3B dispersos en la

región de la fase desordenada denominada s -(Fe,Ni).

La tercera aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (para $x=0.50$) de 30 h de mecano-síntesis (M3) está compuesta de nanocristales de FeNi y aglomerados de Fe_2B . Los nanocristales de FeNi y los aglomerados de Fe_2B se encuentran en forma dispersa dentro de la región que comprende la fase desordenada γ -(Fe,Ni) FCC. A través del refinamiento Rietveld se determinó los parámetros estructurales y microestructurales de las fases FeNi tetragonal y γ -(Fe,Ni) FCC. La combinación de los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld y el análisis de los espectros EXAFS en los bordes K del Fe y Ni confirman el valor del parámetro de red de la fase FeNi y; así como, el desorden químico de la fase γ -(Fe,Ni) FCC. La fase no magnética γ -(Fe,Ni)p y el aglomerado Fe_2B fue observado únicamente por EMT.

Los análisis por DRX y EMT no muestran cambios significativos en las fases observadas en las aleaciones precursoras $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ y $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ con el ingreso de Zr y B durante los diferentes tiempos del proceso de formación de las aleaciones $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ hasta las 30 h de mecano-síntesis.

Los subespectros Mössbauer constituidos por seis líneas de absorción resonante y relacionadas a las fases α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC, γ -(Fe,Ni) FCC, FeNi, s -(Fe,Ni) y la solución sólida ss-Fe(Zr), corresponden a fases magnéticas ordenadas a temperatura ambiente. Los parámetros magnéticos de los aglomerados Fe_2B y Fe_3B ; así como, las fases α -Fe, α -(Fe,Ni) BCC, FeNi y γ -(Fe,Ni) FCC presentan parámetros hiperfinos dentro del rango de valores reportados por la literatura.

Perspectivas

El presente trabajo constituye una base para continuar otros estudios tales como:

Estudio de las propiedades magnéticas a través de medidas de magnetización a fin de entender la relación de la microestructura y las propiedades magnéticas (campo coercitivo, magnetización de saturación, permeabilidad magnética) de las fases presentes en las aleaciones nanoestructuradas.

Estudiar por espectroscopia de absorción de rayos X (EXAFS) el proceso de formación de aleaciones nanoestructuradas con altos contenidos de hierro (sistemas tipo NANOPERM) para diferentes tiempos de mecano-síntesis. Complementar los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer a fin de obtener la evolución de la estructura y microestructura de las fases obtenidas. Asimismo, usar métodos de análisis de dispersiones múltiples necesarios para obtener información estructural y microestructural a distancias radiales mayores a las obtenidas por dispersión simple. Conocer la estructura atómica y el desorden térmico. Este último usando los modelos correlacionados de Einstein y Debye, aproximaciones de Gauss o cumulantes[67].

Analizar a través de simulación teóricas (dinámica molecular, método Montecarlo o Reverse Monte Carlo) el comportamiento de la estructura de los contornos de grano y la microestruc-

tura de las fases nanocristalinas, α -Fe y FeNi, principalmente. Determinar la estructura de los contornos de grano y el desorden atómico. Investigar el mecanismo de formación de aleaciones binarias Fe-Ni, Fe-Zr, Fe-B, Ni-Zr, Ni-B y Zr-B, y estudiar la estructura, termodinámica y sus propiedades dinámicas.

Las aleaciones nanocristalinas son materiales atractivos, no solo debido a sus propiedades estructurales y magnéticas, sino también a su enorme potencial industrial debido a sus excelentes propiedades magnéticas blandas. En particular, las aleaciones nanocristalinas a base de Fe son cada vez más interesantes para la distribución más eficiente de energía a través de núcleos de transformadores (<http://www.mhw-intl.com/products/magnetics/magnetec/>). Principalmente debido a tres factores: i) el reciente aumento de los costos de energía y poco fiable o impredecible suministros de combustibles fósiles, ii) el aumento del costo de las materias primas para el desarrollo núcleos de transformadores y conductores, y iii) al incremento de inducción de saturación magnética en aleaciones nanoestructuradas a base de Fe, lo que resulta en transformadores de menores dimensiones que requieren menos materia prima para su fabricación. Ante esto, es importante realizar investigaciones de diferentes mecanismos de sinterización con la finalidad de mantener las propiedades de los materiales nanocristalinos.

Apéndice A

Apéndice A: resultados del refinamiento Rietveld.

Resultados del refinamiento Rietveld de la muestras nanoestructuradas $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $(\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ de 30 h mecano síntesis.

A.1. Aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

File 1 : "D:\NORMOS 2013\TESIS DE MAESTRIA 2014\DATOS 2013\
2Fe90Zr7B3\DRX 2Fe90Zr7B3\F90ZrB-30h PN.xy"

Range Number : 1

R-Values

Rexp : 15.17 Rwp : 16.82 Rp : 12.75 GOF : 1.11

Rexp': 26.24 Rwp': 29.09 Rp' : 27.14 DW : 1.61

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : ss-Fe(Zr) 65.749 %

Phase 2 : Iron 34.251 %

Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	24.75(11)
	1	-4.07(17)
	2	-0.10(17)
	3	1.90(16)
	4	-1.94(15)

Instrument

Primary radius (mm) 200.5

Secondary radius (mm) 200.5

Receiving slit width (mm) 0.2

Divergence angle (°) 0.5

Corrections

LP Factor 26.4

Miscellaneous

X Calculation Step 0.02

Structure 1

Phase name	ss-Fe(Zr)					
R-Bragg	4.079					
Spacegroup	"I m-3m"					
Scale	0.00469(37)					
Cell Mass	117.354					
Cell Volume (\AA^3)	23.45336					
Wt% - Rietveld	65.749					
Crystallite Size						
Cry Size Lorentzian (nm)	19.2(14)					
Strain						
Strain G	2.695(70)					
4 e0	0.674(17)					
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2338.511					
Crystal Density (g/cm 3)	8.309					
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 0)	1(5400)					
(Dir 2 : 2 1 1)	0.62(22)					
Fraction of Dir 1	0.0(25)					
Lattice parameters						
a (\AA)	2.86243(35)					
Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Fe2	2	0.00000	0.00000	0.00000	Fe 0.92(10)	1
Zr1	2	0.00000	0.00000	0.00000	Zr 0.080(60)	1

Structure 2

Phase name	Iron						
R-Bragg	4.869						
Spacegroup	Im-3m						
Scale	0.00253 (50)						
Cell Mass	111.693						
Cell Volume (Å^3)	23.78053						
Wt% - Rietveld	34.251						
Crystallite Size							
Cry Size Lorentzian (nm)	13.14 (94)						
Strain							
Strain G	0.80 (16)						
4 e0	0.200 (40)						
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2358.296						
Crystal Density (g/cm^3)	7.799						
Lattice parameters							
a (Å)	2.87568 (94)						
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Fe1	2	0.00000	0.00000	0.00000	Fe	1	1

A.2. Aleación (Fe_{0.75}Ni_{0.25})₉₀Zr₇B₃

File 1 : "D:\NORMOS 2013\TESIS DE MAESTRIA 031014\DATOS 2013
 \ (Fe75Ni25) 90Zr7B3\drx\Fe75NZB-30h.xy"

Range Number : 1

R-Values

Rexp : 13.45 Rwp : 14.58 Rp : 11.34 GOF : 1.08

Rexp': 35.21 Rwp': 38.17 Rp' : 39.56 DW : 1.73

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Kamacite	62 (45) %
Phase 2	: ZrO2	6.6 (78) %
Phase 3	: Iron	32 (38) %

Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	41.42 (30)
	1	-5.37 (34)
	2	0.34 (37)
	3	-2.74 (33)
	4	2.85 (30)

Instrument

Primary radius (mm)	200.5
Secondary radius (mm)	200.5
Receiving slit width (mm)	0.2
Divergence angle (°)	0.5

Corrections

LP Factor	26.4
-----------	------

Miscellaneous

X Calculation Step	0.02
--------------------	------

Structure 1

Phase name	Kamacite
R-Bragg	1.683
Spacegroup	Im-3m
Scale	0.00473139766
Cell Mass	80 (160)
Cell Volume (Å ³)	23.764 (81)
Wt% - Rietveld	62 (45)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	12.0 (50)
Strain	
Strain G	2.72 (95)
4 e0	0.68 (24)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	1200 (2800)
Crystal Density (g/cm ³)	6 (11)
Lattice parameters	

		a (Å)				2.8750(33)	
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Fe1	2	0.00000	0.00000	0.00000	Fe	0.47(99)	1
Ni1	2	0.00000	0.00000	0.00000	Ni	0.3(10)	1

Structure 2

Phase name	ZrO2
R-Bragg	3.460
Spacegroup	P121/c1
Scale	1.47370695e-005
Cell Mass	492.892
Cell Volume (Å ³)	138.98455
Wt% - Rietveld	6.6(78)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	18.0(35)
Strain	
Strain G	1.00(58)
4 e0	0.25(14)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	602.346
Crystal Density (g/cm ³)	5.889
Lattice parameters	
a (Å)	5.1970751
b (Å)	5.0834602
c (Å)	5.3236134
beta (°)	98.8134

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Zr1	4	0.27340	0.03950	0.20830	Zr	1	1
O1	4	0.07000	0.33170	0.33470	O	1	1
O2	4	0.44960	0.75690	0.47920	O	1	1

Structure 3

Phase name	Iron
R-Bragg	1.542
Spacegroup	Im-3m
Scale	0.00184580916
Cell Mass	111.693
Cell Volume (Å ³)	23.688(63)
Wt% - Rietveld	32(38)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	10.6(38)
Strain	
Strain G	1.3(10)
4 e0	0.33(26)

Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2367.5(63)					
Crystal Density (g/cm ³)	7.830(21)					
Preferred Orientation (Dir 1 : 1 1 1)	1.7(56)					
(Dir 2 : 2 0 0)	0(67)					
Fraction of Dir 1	1(12)					
Lattice parameters						
a (Å)	2.8719(26)					
Site Np x y z Atom Occ Beq						
Fe1 2 0.00000 0.00000 0.00000 Fe 1 1						

A.3. Aleación (Fe_{0.50}Ni_{0.50})₉₀Zr₇B₃

File 1 : "D:\NORMOS 2013\TESIS DE MAESTRIA 031014\DATOS 2013
 \ (Fe50Ni50) 90Zr7B3\drx\1FeNiZrB-30h.xy"

Range Number : 1

R-Values

Rexp : 12.62 Rwp : 14.18 Rp : 11.29 GOF : 1.12

Rexp` : 35.76 Rwp` : 40.19 Rp` : 44.10 DW : 1.68

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Tetrataenite 11.13(24) %

Phase 2 : Taenite 82.18(39) %

Phase 3 : ZrO2 6.69(16) %

Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	48.13(22)
	1	-7.37(33)
	2	-2.41(35)
	3	-1.77(34)
	4	1.16(30)

Instrument

Primary radius (mm)	200.5
Secondary radius (mm)	200.5
Receiving slit width (mm)	0.2
Divergence angle (°)	0.5

Corrections

LP Factor 26.4

Miscellaneous

X Calculation Step 0.02

Structure 1

Phase name	Tetrataenite
R-Bragg	1.846
Spacegroup	"P 4/mmm"
Scale	0.00079403559

Cell Mass		114.537	
Cell Volume (Å ³)		23.355(18)	
Wt% - Rietveld		11.13(24)	
Crystallite Size			
Cry Size Lorentzian (nm)		15.0(53)	
Strain			
Strain G		0.55(74)	
4 e0		0.14(19)	
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)		1404.1(11)	
Crystal Density (g/cm ³)		8.1435(63)	
Preferred Orientation (Dir 1 : 1 1 0)		1.0(13)	
(Dir 2 : 0 0 2)		0.427(42)	
Fraction of Dir 1		0.69(88)	
Lattice parameters			
a (Å)		2.5343(36)	
c (Å)		3.6365(28)	
Site Np x y z Atom Occ Beq			
" " 1 0.00000 0.00000 0.00000 Fe 1 1			
" " 1 0.50000 0.50000 0.50000 Ni 1 1			
Structure 2			
Phase name	Taenite		
R-Bragg	1.409		
Spacegroup	"F m3m"		
Scale	0.00(43)		
Cell Mass	6750(180)		
Cell Volume (Å ³)	46.203(32)		
Wt% - Rietveld	82.18(39)		
Crystallite Size			
Cry Size Lorentzian (nm)	38.0(94)		
Strain			
Strain G	2.50(13)		
4 e0	0.625(31)		
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	20570(610)		
Crystal Density (g/cm ³)	242.7(65)		
Lattice parameters			
a (Å)	3.58832(83)		
Site Np x y z Atom Occ Beq			
" " 56 0.0(11) 0.0(11) 0.0(11) Fe 0.3062(58) 1(330000)			
" " 192 0.7419(13) 0(85000000000000) 0(85000000000000) Ni 0.514(16) 1(740000)			
Structure 3			
Phase name	ZrO2		
R-Bragg	4.440		
Spacegroup	P121/c1		

Scale					0.0000183 (42)		
Cell Mass					492.892		
Cell Volume (Å ³)					141.7 (14)		
Wt% - Rietveld					6.69 (16)		
Crystallite Size							
Cry Size Lorentzian (nm)					18.0 (61)		
Strain							
Strain G					1.87 (89)		
4 e0					0.47 (22)		
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)					591.0 (58)		
Crystal Density (g/cm ³)					5.778 (57)		
Lattice parameters							
a (Å)					5.265 (34)		
b (Å)					5.252 (30)		
c (Å)					5.185 (23)		
beta (°)					98.88		
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Zr1	4	0.27340	0.03950	0.20830	Zr	1	1
O1	4	0.07000	0.33170	0.33470	O	1	1
O2	4	0.44960	0.75690	0.47920	O	1	1

Bibliografía

- [1] H. Gleiter. *Acta mater.*, 48:1–29, 2000.
- [2] S. Stankov, M. Miglierini, A.I. Chumakov, I. Sergueev, Y.Z. Yue, B. Sepiol, P. Svec, L. Hu, and R. Ruffer. *Phys, Rev. B*, 82(144301):1–8, 2010.
- [3] J.J. Ipus, P. Herre, P. Ohodnicki, and M.E. McHenry. *J. Synchrotron Rad.*, 111(07A323):1–3, 2012.
- [4] M. Herbig, D. Raave, Y.J. li, P. Choi, S. Zaeffere, and S. Goto. *Phys, Rev. Lett.*, 112(126103):1–5, 2014.
- [5] M. Timmermans, L. Serrier-Garcia, M. Perini, J. Van de Vodel, and V.V. Moshchalkov. *Phys. Rev. B*, 93:054514, 2016.
- [6] H. Gleiter. Proceedings of the 2nd Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science, *pp 15-21*. Edited by N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers y H. Lilholt, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1981.
- [7] B. Fultz and H.N. Frase. *Hiperfine Interactions*, 130:81–108, 2000.
- [8] S. Stankov, Y.Z. Yue, M. Miglierini, B. Sepiol, I. Sergueev, A.I. Chumakov, L. Hu, P. Svec, and R. Ruffer. *Phys, Rev. Lett.*, 100(235503):1–4, 2008.
- [9] R.W. Siegel and G.J. Tomas. *Ultramicroscopy*, 40:376–384, 1992.
- [10] Simon J.L. Billinge and I. Levin. *Science*, 316:561–565, 2007.
- [11] C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, New York, 2004.
- [12] Y. Yoshizawa and S. Oguma y K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, 64:6044, 1988.
- [13] K. Suzuki, N. Kataoka, and A. Inoue A. Makino y T. Masumoto. *Mater. Trans., JIM*, 32(8):743–746, 1990.
- [14] M.A. Willard, M.Q.Huang, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, J.O. Cross, and V.G. Harris y C. Franchetti. *J. Appl. Phys.*, 85:4421, 1999.

- [15] K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, and A. Inoue y T. Masumoto. *Mater. Trans., JIM*, 32(1):93–102, 1991.
- [16] K. Suzuki, A. Makino, and A. Inoue y T. Masumoto. *J. Appl. Phys.*, 70(10):6232–6237, 1991.
- [17] A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, and T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng.*, A226:594–602, 1997.
- [18] J.M. Greneche y A. Slawska-Waniewska. *J. Magn. Magn. Mater.*, (215):264–267, 2000.
- [19] J. Zhang, B. Wu, X. Wo, G. Wang, and J. Zhao. *J. Appl. Phys.*, 79(8):5473–5475, 1996.
- [20] R.D. Pereira, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C. Freitas, and A.Y. Takeuchi. *J. Appl. Phys.*, 102:033515, 2007.
- [21] T.T. Saravanan, S. Kumaran, and T. Srinivasa Rao. *Mater. Lett.*, 63:780–782, 2009.
- [22] J.J. Sunol, A. Gonzales, J. Bonastre, M.T. Clavaguera-Mora, and B. Arcondo. *J. Alloys. Compd.*, 434-435:415–419, 2007.
- [23] year = 2008 publisher= Springer-Verlag address = Berlin P. Baláž, title = Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering.
- [24] C. Suryanarayana and C.C. Koch. *Hiperfine Interactions*, 130:5–44, 2000.
- [25] H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, 33:223–315, 1989.
- [26] H. Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, 6(3):3–14, 1995.
- [27] R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, and P. Marquardt. *Phys. Lett.*, 102A(8):365–369, 1984.
- [28] D.X. Li, D.H. Ping, H.Q. Ye, X.Y. Qin, and X.J. Wu. *Mater. Lett.*, 18(8):29–34, 1993.
- [29] H. Gleiter. *Phase Transitions*, 24-26(3):15–34, 1990.
- [30] C. Suryanarayana. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, 1999.
- [31] C. Koch. *Nanostructured Materials*. William Andrew Publishing, Norwich, NY, U.S.A., 2007.
- [32] C.J. Byrne. *Planar-Flow Melt Spinning: Process Stability and Microstructural Control*. PhD thesis, Cornell University, New York, Estados Unidos, 2007.
- [33] R. W. Cahn. *Physical Metallurgy*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1983.

- [34] G. Herzer. *Nanocrystalline soft magnetic alloys, Vol. 10, Chapter 3*. Elsevier Science, Amsterdam, 1997.
- [35] G. Herzer. *IEEE Trans. Magn.*, 26:1397–1402, 1990.
- [36] T. Sawa and Y. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, 67:5565–5567, 1990.
- [37] H.Q. Guo, T. Reininger, H. Kronmuller, M. Rapp, and V.H. Skumrev. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 127:519–527, 1991.
- [38] F. Pfeiffer and C. Radloff. *J. Magn. Magn. Mat.*, 19:190–207, 1980.
- [39] K.I. Arai, H. Tsutsumitakae, and K. Ohmori. *J. Magn. Magn. Mat.*, 20:1463–1465, 1984.
- [40] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, and L.F. Kiss. *J. Appl. Phys.*, 108(073921):1–5, 2010.
- [41] M. Miglierini, A. Lancov, and J. Kohout. *Appl. Phys. Lett.*, 96(211902):1–3, 2010.
- [42] J. Swierczek and T. Mydlarz. *J. Alloys. Comp.*, 509:9340–9345, 2011.
- [43] S. Erokhin, D. Berkov, N. Gorn, and A. Michels. *Phys. Rev. B*, 85(024410):1–12, 2012.
- [44] M. Miglierini, V. Prochazka, S. Stankov, P. Svec, M. Zajak J. Kohout, A. Lancok, D. Janickovic, and P. Svec. *Phys. Rev. B*, 86(020202(R)):1–5, 2012.
- [45] A. Michels, F. Döbrich D. Honecker, C.D. Dewhurst, K. Suzuki, and A. Heinemann. *Phys. Rev. B*, 184417:1–5, 2012.
- [46] D. Honecker, C.D. Dewhurst, K. Suzuki, S. Erokhin, and A. Michels. *Phys. Rev. B*, 184417:1–5, 2012.
- [47] A.M. Leary, M.S. Lucas, P.R. Ohodnicki, S.J. Kernion, L. Mauger, C. Park, C. Kenney-Benson, and McHenry. *J. Appl. Phys.*, 113(17A317):1–3, 2013.
- [48] J. Gondro, J. Swierczk, J. Rzacki, W. Ciurznska, J. Olszewski, J. Zbroszczyk, K. Bloch, M. Osyra, and A. Lukiewska. *J. Magn. Magn. Mater.*, 341:100–107, 2013.
- [49] B. Podmiljsak, J.H. Kim, P.J. McGuinness, and S. Kobe. *J. Alloys. Comp.*, 591:29–33, 2014.
- [50] A. Slawska-Waniewska, J.M. Greneche, A. Roig, and A. Inoue. *J. Magn. mMgn. Mater.*, 203:187–189, 1999.
- [51] Z. Hua, Y.M. Sun, W.Q. Yu, M.B. Wei, and L.H. Liu. *J. Alloys. Compd.*, 477:529–531, 2009.
- [52] D. Stuewer and N. Jakubowski. *J. Mass. Spectrom.*, 33:579–590, 1998.

- [53] B.D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1965.
- [54] F.D. Bloss. *Crystallography and Crystal Chemistry*. Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1994.
- [55] E.J. Mittemeijer and P. Scardi. *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer Series in MATERIALS SCIENCE, Berlin, Germany, 2004.
- [56] P. Scardi and M. Leoni. *Acta Crystallogr*, A58(2):190–200, 2002.
- [57] R.A. Young. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, IUCr, 1995.
- [58] G.S. Pawley. *J. Appl. Cryst.*, 14(6):357–361, 1981.
- [59] A. Le Bail, H. Duroy, and J.L. Fourquet. *J. Appl. Cryst.*, 23:447–452, 1988.
- [60] P. Scardi, M. Leoni, and M. D’Incau. *Z. Kristallogr.*, 222:129–135, 2007.
- [61] TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *Bruker AXS*, 2005.
- [62] J. Medina Medina. Estudio de las fases amorfas y nanocristalinas del sistema Fe_2Zr obtenidas por técnicas de mecano síntesis. tesis de licenciatura. unmsm, 2010.
- [63] H. Frauenfelder. *The Mössbauer Effect*. W.A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
- [64] T.C. Gibb. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1976.
- [65] V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, and I.P. Suzdalev y I.A. Vinogradov. *Phys. Rev. Lett.*, 20(4):137–140, 1968.
- [66] R.A. Brand. *Normos Mössbauer Fitting Program*. Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, 1992.
- [67] J.J. Rehr and R.C. Albers. *Rev. Mod. Phys.*, 72(3):621–654, 2000.
- [68] Edward A. Stern. *Phys. Rev. B*, 10(8):3027–3037, 1974.
- [69] M. Newville. *Fundamentals of XAFS*, 2004.
- [70] J.J. Rehr and R.C. Albert. *Phys. Rev. B*, 41:8139–8149, 1990.
- [71] S.D. Kelly, D. Hesterberg, and B. Ravel. *Methods of soil analysis: Part 5, Mineralogical Methods, Chapter 14*. Soil Science Society of America, Madison, USA, 2008.
- [72] A.R.D. Rodrigues, A.F. Craievich, and C.E.T. Gonçalves da Silva. *J. Synchrotron Rad.*, 5:1157–1161, 1998.
- [73] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrotron Rad.*, 12:537–541, 2005.

- [74] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, and M.J. Eller. *Phys. Rev. B*, 52:2995–3009, 1995.
- [75] B. Ravel. *J. Synchrotron Rad.*, 8:314–316, 2001.
- [76] J.S. Benjamin. *Am. Sci.*, 40(234), 1976.
- [77] J.S. Benjamin y T.E. Volin. *Metall. Trans.*, 5:1924–1934, 1974.
- [78] R.B. Scorzelli. *Hyperfine Interactions*, 110:143–150, 1997.
- [79] C.W. Yang, D.B. Williams, and J.I. Goldstein. *J. Phase Equilib.*, 17:522, 1996.
- [80] O.Kubaschewski. *IRON-Binary Phase Diagrams*. Springer-Verlag Berlin, F.R. of Germany, 1982.
- [81] L. B. Hong and B. Fultz. 1996.
- [82] Y.A. Abdu, T. Ericsson, and H. Annersten. *J. Magn. Magn. Mater.*, 280:395–403, 2004.
- [83] A. Djekoun, N. Boudinar, A. Chebli, A. Otmani, M. Benabdeslem, B. Bouzabata, and J. M. Greneche. *Physics Procedia*, 2:693–700, 2009.
- [84] E. Lima and V. Drago. *J. Magn. Magn. Mater.*, 280:251–256, 2004.
- [85] J. Jing U. Herr, R. Birringer, U. Gonser, and H. Gleiter. *Appl. Phys. Lett.*, 50(8):472–474, 1987.
- [86] C.E. Violet. *J. Appl. Phys.*, 42(11):4339–4342, 1971.
- [87] E. Lima, V. Drago, R. Bolson, and F.P. Fichtner. *Solid. State. Commu.*, 125:265–270, 2003.
- [88] G.F. Zhou and H. Bakker. *Phys. Rev. B*, 52(13):9437–9445, 1995.
- [89] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N. Souami, and B. Boutarfai y D. Lacour. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320:1385–1392, 2008.
- [90] L. Larsen, H. Roy-Poulsen, N.O. Roy-Poulsen, and L. Vistisen. 1982.
- [91] E. Lima and V. Drago. *Phys. Stat. Sol.*, 187(1):119, 2001.
- [92] W. Kraus and G. Nolze. *J. Appl. Cryst.*, 29:301–303, 1996.
- [93] Federal Institute for Materials Research and Testing. *Powdercell*, 2001.
- [94] Yu. V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, G.A. Kochetov, and Yu. A. Pustov. *J. Magn. Magn. Mater.*, 203:313–315, 1999.

- [95] J. Danon, R.B. Scorzelli, I. Souza-Azevedo, J. Laugier, and A. Chamberod. *Nature*, 284:537–538, 1980.
- [96] J.F.Petersen, M. Aydin, and J.M. Knudsen. *Phys. Lett. A*, 62A(3):192–194, 1977.
- [97] P. Munayco, J. Munayco, M.E. Varela, and R.B. Scorzelli. *Earth Moon Planets*, 110:1–9, 2013.
- [98] C.C. Koch. *Nano-Structured Mater.*, 9:13–22, 1997.
- [99] A. Grabias, M. Kopcewicz, and D. Oleszak. *J. Alloys Compd.*, 339:221–229, 2002.
- [100] V.A. Peña Rodríguez, J. Medina Medina, J. Quispe Marcatoma, Ch. Rojas Ayala, C. V. Landauro, E. M. Baggio-Saitovitch, and E. C. Passamani. *Hyperfine Interact.*, 202:145–151, 2011.
- [101] M. Pillaca. Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Master's thesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2013.
- [102] M.M. Adb-Elmeguid, M. Micklitz, and I. Vincze. *Phys. Rev. B*, 25(1):1–7, 1982.
- [103] T. Naso, M. Sakurai, K. Suzuki, C.C. Koch, A.M. Edwards, and D.E. Sayers. *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207:527–530, 1996.
- [104] J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin, and E.R. Davidson. *Phys. Rev. B*, 17:560–565, 1978.
- [105] C. Rojas. Estudio de la microestructura estructura local y orden de corto alcance en polvos nanoestructurados $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ obtenidos por mecano síntesis. Master's thesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2009.
- [106] Y. H. Zhao, K. Lu, and T. Liu. *Phys. Rev. B*, 59(17):11117–11120, 1999.
- [107] A. Hernando, P. Crespo, M.S. Flores, L. Del Bianco, and F. Briones. *Mater. Sci. Forum*, 386-388:447–454, 2002.
- [108] E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando. *Phys. Rev. Lett.*, 83(14):2829–2832, 1999.
- [109] M. Miglierini, A. Lancok, and J. Kohout. *Appl. Phys. Lett.*, 96:211902, 2010.
- [110] D.B. Miracle and O.N. Senkov. *Mater. Sci. Eng. A*, 50:347, 2003.
- [111] O.N. Senkov and D.B. Miracle. *J. Non-Cryst. Solids.*, 34:317, 2003.
- [112] D.B. Miracle, O.N. Senkov, W.S. Sanders, and K.L. Kendig. *Mater. Sci. Eng. A*, 150:375–377, 2004.
- [113] The International Centre for Diffraction Data. *ICDD versión 2.4*, 2007.

- [114] V. Esteve. *El Método Rietveld*. Universitat Jaume I, Valencia, 2006.
- [115] J.M. González, G.A. Pérez Alcázar, Ligia E. Zamora, J.a. Tabares, A. Bohórquez, and J.R. Gancedo. *J. Magn. Magn. Mater.*, 261:337–346, 2003.
- [116] G. Barault and J.M. Greneche. *Solids. State Commun.*, 96(3):155–160, 1995.

Agradecimientos

Los resultados obtenidos de la presente tesis de maestria es fruto, tambien, del trabajo de varias personas y instituciones a quienes deceo expresar mi gratitud por el apoyo, paciencia y confianza que me han prestado de forma desinteresada.

A mi asesor de tesis, Dr. Víctor Antonio Peña Rodriguez por su dedicación, ayuda paciente y apoyo durante la dirección de este trabajo. ¡Gracias Profesor!

A los profesores Carlos Landauro, Chachi Rojas y Justiniano Quispe por su apoyo y continua ayuda durante la realización del presente trabajo. Asimismo, a todos los integrantes del Grupo de Materia Condensada (GIMC).

A los docentes de la Facultad de Ciencias Físicas en especialmente a los profesores Eusebio Torres Tapia, Pedro Paucar y Raúl Contreras, por su apoyo y por los ánimos que me han comunicado durante todos estos años.

Mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por su acogida y el apoyo recibido durante los periodos académicos en que he desarrollado la presente tesis.

Mi agradecimiento especial al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Brasil por permitirme obtener las medidas de absorción de rayos X (EXAFS).

A mis amigos Juan Apestegui, José Mesia, José Nolzco y Jorge Carranza.

Finalmente, a mi familia por la paciencia y comprensión.